

**Zur photochemischen Synthese und Reaktivität von Dien-substituierten
Carbonyl-eisen-Komplexen**

Blitzlichtphotolyse mit schneller Infrarot-Detektion

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation von

Klaus Kerpen

aus

Mülheim an der Ruhr

1. Gutachter:	Prof. Dr. M. Demuth
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Sustmann
3. Gutachter:	Prof. Dr. F.-W. Grevels

Tag der mündlichen Prüfung : 23.11.2006

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis März 2006 im Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie (vormals Max-Planck-Institut für Strahlenchemie) in Mülheim an der Ruhr unter Anleitung von Herrn *Prof. Dr. F.-W. Grevels* angefertigt.

Dank

Herrn *Prof. Dr. F.-W. Grevels* möchte ich sehr herzlich für die Einführung in das interessante Arbeitsgebiet, seine wertvollen Anregungen und die ständige Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn *Prof. Dr. M. Demuth* danke ich für die mir gewährte Unterstützung und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn *Prof. R. Sustmann* danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn *Prof. Dr. K. Schaffner* danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit sowie der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Den Herren *Dr. H. Görner* und *L. J. Currell* danke ich für Hinweise zum Betrieb sowie wertvolle Ratschläge zur Verbesserung der Blitzlichtphotolyseanlage mit schneller IR-Detektion.

Sehr dankbar bin ich Herrn *P. Bayer*, Frau *G. Klihm* und Frau *D. Merkl* für ihre experimentelle Hilfe bei präparativen und spektroskopischen Arbeiten, Frau *R. Schrader* für ihre Hilfe bei der Literaturbeschaffung, den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der beiden Mülheimer Max-Planck-Institute für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren, sowie den Mitarbeitern der Werkstätten und der Glasbläserei für die Anfertigung spezieller Apparaturteile.

Ferner gilt man Dank den Herren *Dr. V. Bachler* und *Dr. G. Olbrich* für die Durchführung der DFT-Rechnungen, Herrn *Dr. B. Weimann* für die Entwicklung einiger Computerprogramme, den Herren *Dr. W. E. Klotzbücher* und *C. Laurich* für die Durchführung von Tieftemperaturmatrix-Versuchen sowie Herrn *Dr. C. W. Lehmann* und seinen Mitarbeitern für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Kohlenmonoxid als Ligand und IR-spektroskopische Sonde	1
1.2	Pentacarbonyleisen	3
1.3	Organocarbonyleisen-Komplexe	4
1.4	Blitzlichtphotolyse in Verbindung mit schneller Infrarotdetektion.	9
2	Aufgabenstellung	15
3	Ergebnisse und Diskussion	16
3.1	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1)	16
3.1.1	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) unter Argon-atmosphäre	17
3.1.2	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) in CO-gesättigter Lösung	19
3.1.2.1	Das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (3) als kurzlebiger Transient	19
3.1.2.2	$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-butadien})$ (4) als langlebiger Transient	22
3.1.2.3	Diskussion der Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen zum $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-butadien})$ (4)	29
3.1.3	Blitzlichtphotolyse von ^{13}CO -markiertem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$	38
3.1.3.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1-I)	38
3.1.3.2	Unerwartete Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-butadien})(\eta^2\text{-(Z)-cyclo-octen})$ (7-I)	43
3.1.3.3	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1-I)	46
3.2	Blitzlichtphotolyse weiterer $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexe	51
3.2.1	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2-methyl-1,3-butadien})$ (8) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien})$ (9)	51
3.2.2	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,2-dimethylcyclohexan})$ (10)	55
3.2.3	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})$ (11)	58
3.3	Der photochemische Weg von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) unter Beteiligung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-butadien})$ (2) als Zwischenprodukt	60
3.3.1	Beobachtung des Reaktionsablaufs mittels FT-IR-Spektroskopie	62
3.3.2	Bestimmung der Quantenausbeuten unter Berücksichtigung innerer Licht-filtereffekte	65

3.3.3	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 1,3-Butadien: Produktbeobachtung mittels schneller IR-Spektroskopie	70
3.3.4	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-butadien})$ (2)	75
3.3.5	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Abwesenheit von 1,3-Butadien	80
3.3.5.1	Nachweis und Reaktivität von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (23) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ (24): zwei Wege zum $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (27)	80
3.3.5.2	Das Wasser-Addukt $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (28) als langlebiger Transient in wasser- gesättigter Cyclohexanlösung	86
3.3.6	Blitzlichtphotolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ als vergleichende Untersuchung	90
3.4	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) in Anwesenheit potentieller Liganden	97
3.4.1	Blitzlichtphotolyse von 1 mit 1,3-Butadien	97
3.4.2	Blitzlichtphotolyse von 1 mit Trimethylphosphit	101
3.4.3	Blitzlichtphotolyse von 1 mit Propionsäuremethylester	106
3.5	Untersuchungen zum Mechanismus der photoinduzierten Addition von Acrylsäuremethylester an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) und der Rück- spaltung des Produktes vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(dien-olefin)}]$	110
3.5.1	Reaktion von <i>in situ</i> erzeugtem $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-butadien})(\eta^2\text{-acrylsäure-methylester})$ (39) mit ^{13}CO	111
3.5.2	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) in Gegenwart von Acrylsäuremethylester	120
3.5.3	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (37): Rückspaltung der C_6 -Kette	125
3.6	Untersuchungen im Zusammenhang mit der photoinduzierten Addition von H-SiR_3 an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1)	132
3.6.1	Struktur und CO-Streckschwingungen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})\text{-(SiPh}_3\text{)}$ (44a)	135
3.6.2	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ (44a , R = Ph; 44b , R = Et)	140
3.6.3	Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) in Gegenwart von Tri- phenyl- oder Triethylsilan in CO-gesättigter Lösung	144
3.6.4	Quantenausbeute der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (1) mit Triphenylsilan zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (44a)	155

4	Zusammenfassung	159
5	Experimenteller Teil	163
5.1	Allgemeines (Materialien und Geräte)	163
5.2	Darstellung der ^{13}CO markierten Komplexe	165
5.2.1	Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (1-I)	165
5.2.2	Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (7-I)	166
5.2.3	$\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (37-I / 38-I)	167
5.2.3.1	Nachweis von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (39) als Zwischenstufe	167
5.2.3.2	Trennung und Isolierung von <i>exo</i> - und <i>endo</i> - $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})$ - [$\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}$] (37-I / 38-I)	168
5.3	Röntgenstrukturanalyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (44a)	169
5.4	Dunkelreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (7) mit Triethylsilan und CO	171
5.5	Blitzlichtphotolyseversuche mit schneller IR-Detektion	172
5.5.1	Apparatives	172
5.5.2	Datenverarbeitung und Auswertung	175
5.6	Bestimmung der Quantenausbeuten	179
5.6.1	Aktinometrie und Analytik	179
5.6.2	Photoreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,3-Butadien	181
5.6.3	Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (2) in 1,3-butadienhaltiger Lösung	183
5.6.4	Photoreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (1) mit Triphenylsilan	184
6	Anhang	189
6.1	Das CO-faktorierte Kraftfeld als Näherung zur Analyse der CO-Streckschwingungen von Metallcarbonylen	189
6.1.1	Bestimmung der CO-Kraftfeldparameter	189
6.1.2	Die relativen Intensitäten der Carbonylstreckschwingungsbanden	192
6.2	DFT-Rechnungen	195
7	Verzeichnisse	196
7.1	Abkürzungen	196
7.2	Substanznummern	197
7.3	Abbildungen	199
7.4	Schemata	201

7.5	Gleichungen	202
7.6	Tabellen	203
8	Literaturverzeichnis	204

1 Einleitung

1.1 Kohlenmonoxid als Ligand und IR-spektroskopische Sonde

Kohlenmonoxid gehört zu den häufigsten und bestuntersuchten Liganden in Komplexen der Übergangsmetalle.^[1,2,3,4,5] Metallcarbonyle und ihre Derivate sind in sehr großer Vielfalt bekannt, denn CO lässt sich mit einer breiten Palette anderer Liganden kombinieren, toleriert Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen und kann nicht nur als terminal gebundener Ligand, sondern auch in verschiedenartigen Brückenfunktionen auftreten. Die meisten dieser Komplexe entsprechen der 18-Valenzelektronen-Regel. Metallgebundenes CO spielt aber auch als Reaktant eine wichtige Rolle, da es sich in vielfältiger Weise funktionalisieren lässt und als C₁-Synthon in großtechnisch durchgeführten Katalysereaktionen zur Herstellung von Grundchemikalien verwendet wird.^[6,7,8]

Das mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell der Metall-Olefin-Bindung^[9,10] eingeführte Konzept des σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus wird sinngemäß auch auf die Bindungsbeziehung zwischen CO und einem Metallzentrum angewendet. Die für diese Bindung relevanten Grenzorbitale des CO sind das besetzte 5 σ - und die beiden leeren 2 π -Orbitale. Sie nehmen, wie in Abbildung 1 dargestellt, die σ -Donor- bzw. π -Akzeptorfunktion wahr und haben beide ihre größten Koeffizienten am Kohlenstoff. Diese sehr anschauliche, seit langem in den Lehrbüchern zu findende Beschreibung ist zwar durch neuere theoretische Studien^[11,12,13,14] verfeinert und erweitert worden, hat dadurch aber nichts von ihrer grundsätzlichen Gültigkeit verloren.

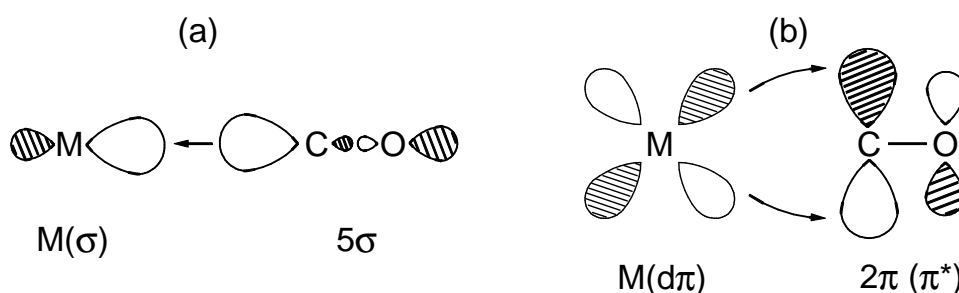


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Metall-CO-Bindung: (a) σ -Donor-Bindung aus dem 5 σ -Orbital des CO in ein leeres $M(\sigma)$ -Orbital, (b) π -Rückbindung aus einem besetzten $M(d\pi)$ -Orbital in ein 2 π -Orbital (π^*) des CO.

Eine ergiebige und leicht zugängliche Quelle für Informationen über die Bindungsverhältnisse in Metallcarbonylen und die Strukturen dieser Verbindungen sind die im mittleren IR-Bereich gelegenen sehr intensiven CO-Streckschwingungsbanden.^[15,16,17] Im Vergleich

mit freiem Kohlenmonoxid ($\tilde{\nu} = 2132$ bis 2143 cm^{-1})^[4,18,19] sind sie in den Komplexen im allgemeinen bathochrom verschoben. Maßgebend dafür ist die π -Rückbindung, $M(d\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$, die wegen des stark antibindenden Charakters der 2π -Akzeptororbitale (π^*) dazu führt, dass der C–O Abstand vergrößert und die Kraftkonstante vermindert wird. Der Abfluß an Elektronendichte aus dem 5σ -Orbital im Zuge der σ -Donorbindung sollte zwar einen gegenläufigen Effekt haben, doch ist dieser wesentlich geringer, weil das 5σ -Orbital nur schwach antibindenden Charakter hat.^[14]

Das Ausmaß der $M(d\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$ Rückbindung und damit die Lage der $\nu(CO)$ -Banden wird ganz wesentlich durch die Elektronendichte am Metall bestimmt. Bei Komplexen mit mittlerer formaler Ladung am Metall (0 oder ± 1) sind die Streckschwingungen terminaler CO-Gruppen typischerweise im Bereich von $\tilde{\nu} = 2120$ bis 1850 cm^{-1} zu finden.^[4] Variationen innerhalb dieses Bereichs spiegeln, zumindest für Serien ähnlich aufgebauter Komplexe, die unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Eigenschaften der übrigen Liganden wider.^[20,21,22] Außergewöhnlich hochfrequente $\nu(CO)$ -Banden (bis zu $> 2250 \text{ cm}^{-1}$) finden sich in den Spektren der Carbonylkomplexe von Metall-Kationen in höheren Oxidationsstufen (bis $+3$).^[23,24] Das Pendant auf der niederfrequenten Seite (bis zu $< 1500 \text{ cm}^{-1}$) sind hochreduzierte Metallcarbonyl-Anionen.^[25,26] Außerdem sind im niederfrequenten Bereich die Streckschwingungen verbrückender CO-Gruppen anzutreffen ($\tilde{\nu} = 1850$ bis 1750 cm^{-1} für μ_2 -CO sowie 1730 bis 1620 cm^{-1} für μ_3 -CO).^[4]

Als Erklärung für die schon erwähnte hohe IR-Intensität der CO-Streckschwingungen wird angenommen,^[16,17,27] dass die C—O Auslenkung den $M(d\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$ Ladungstransfer beeinflusst („orbital following“), so dass die Dipolmomentsänderung $\partial\mu/\partial r_{CO}$ sich über die gesamte M–C–O Einheit erstreckt und erheblich größer ist als im freien CO. Für terminale Carbonylgruppen^[28,29] werden spezifische Intensitäten von 200 – $600 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet. Dies sind Werte, die um ein Vielfaches höher sind als die von freiem CO ($23 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[28,30] oder, um eine weitere Vergleichszahl zu nennen, von gesättigten Ketonen ($70 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[28,31]

Bei Anwesenheit mehrerer Carbonylgruppen führt die Kopplung der individuellen CO-Streckschwingungen zu Bandenmustern, aus denen sich oft schon an Hand einfacher Symmetrieüberlegungen die Geometrie (Lokalsymmetrie) des jeweiligen Metallcarbonyl-Gerüsts herleiten läßt.^[1,3,4,5] Isomere Verbindungen sind auf diese Weise in der Regel eindeutig unterscheidbar.

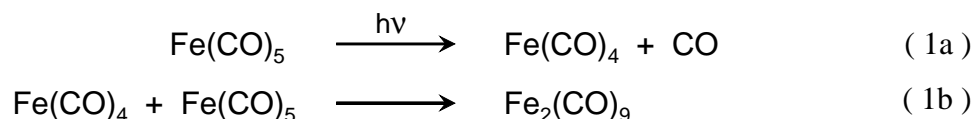
Für die Bestimmung von Kraft- und Wechselwirkungskonstanten aus den gemessenen CO-Streckschwingungsfrequenzen hat die von *Cotton et al.* eingeführte Näherung des ener-

gie-faktorierten CO-Kraftfeldes^[32,33,34,35] breite Anwendung gefunden. Häufig stehen allerdings weniger Messwerte zur Verfügung als zur Berechnung eines vollständigen Satzes von Kraft- und Wechselwirkungskonstanten erforderlich sind. Bei solch unterbestimmten Systemen ist man auf vereinfachende Annahmen^[33,34,35] oder Korrelationen^[36,37] angewiesen, sofern nicht auf zusätzliche Frequenzdaten von isotonenmarkierten Molekülen^[38] (vorzugsweise mit $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$)^[39] zurückgegriffen werden kann. Die mit dieser Näherungsmethode ermittelten Kraftkonstanten weichen zwar von den wahren Werten ab, doch sind die Abweichungen nicht gravierend und gehen zudem in der Regel in die gleiche Richtung. Deshalb sind sie als Vergleichszahlen für die Beurteilung von Liganden in Bezug auf ihre Donor-Akzeptor-Eigenschaften^[33,34,35] durchaus geeignet. Es ist darüber hinaus gezeigt worden, dass metall- und ligandenspezifische Inkremente, wie sie auf der Grundlage eines umfangreichen Datenmaterials empirisch ermittelt wurden, die CO-Streckschwingungsmuster von $\text{M}(\text{CO})_n(\text{L})_m$ -Komplexen überraschend genau wiedergeben.^[40] Dies ist besonders hilfreich bei der Identifizierung nicht isolierbarer Moleküle und bei der Zuordnung von Banden in komplizierten Substanzgemischen.

1.2 Pentacarbonyleisen

Nach dem Tetracarbonylnickel^[41] ist das fast zeitgleich 1891 von *Berthelot*^[42] und *Mond*^[43,44] entdeckte Pentacarbonyleisen das am längsten bekannte binäre Metall(0)carbonyl. Durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf elementares Eisen ließ sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auch drei Jahrzehnte nach seiner Entdeckung nur in kleinen Mengen gewinnen.^[45] Die Synthese wurde dann aber verbessert und in technischem Maßstab durchgeführt,^[46] als größere Mengen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur Erprobung als Antiklopfmittel für Kraftstoffe („Motalin“)^[46,47] eingesetzt wurden. In die schon damals sich abzeichnende Verwendung als Ausgangsstoff für ein spezielles Eisenpulver („Carbonyleisen“)^[46] und andere Produkte ging später der Großteil der ständig steigenden Produktion an $\text{Fe}(\text{CO})_5$.^[48]

Schon früh wurde erkannt, dass $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Lichteinwirkung („... on bright days in February ... in direct sunlight ...“)^[49] Kohlenmonoxid abspaltet und einen Niederschlag bildet, der zunächst als $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ angesprochen,^[44] später aber als $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ identifiziert wurde,^[49,50] Gl. (1a/b).



Diese erste lichtinduzierte Reaktion eines Metallcarbonyls liefert $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit einer nahe bei 1 liegenden Quantenausbeute.^[51,52] Weil es sich in der Wärme unter Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ („ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ “) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ rasch zersetzt,^[50,55] kann $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nicht durch thermolytische CO-Abspaltung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sondern nur photochemisch dargestellt werden.^[53,54,55]

Der schon von *Dewar* vorgeschlagene^[49] und später bekräftigte^[56] Reaktionsablauf mit dem Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ als dem eigentlichen Photoprodukt fand allerdings auch Widerspruch,^[51,57] der jedoch mittlerweile dadurch gegenstandslos geworden ist, dass die durch Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gebildete Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Tieftemperatur-Matrizes IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[58,59] Die mechanistischen Aspekte dieser photolytischen CO-Abspaltung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, die noch bis in die jüngste Zeit hinein Gegenstand eingehender Untersuchungen sind,^[60] werden auch in der vorliegenden Arbeit behandelt.

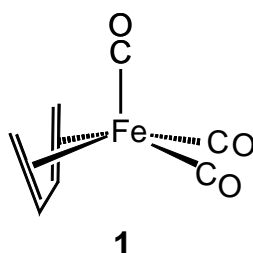
Das elektronische Absorptionsspektrum des Pentacarbonyleisens^[61,62] zeigt eine sehr starke Bande bei 241 nm und eine Schulter bei 280 nm mit einem bis in den sichtbaren Bereich gehenden, unstrukturierten Ausläufer, der für die gelbe Farbe verantwortlich ist. Die Schulter bei 280 nm wurde als Ligandenfeldübergang interpretiert, dessen Anregung zur CO-Abspaltung führt.^[62] Nach neuerer Auffassung^[63] liegt hier jedoch ein MLCT-Übergang, Metall($3d\sigma$) \rightarrow CO(π^*), der gleichwohl ebenso zur CO-Abspaltung führen soll wie ein noch niedriger liegender Ligandenfeldübergang an der Grenze zum sichtbaren Bereich des Spektrums. Jüngst wurde aber auch diskutiert,^[64] dass diese Reaktion aus einem sehr niedrig liegenden MLCT-angeregten Zustand heraus erfolgen kann.

Von der naheliegenden Möglichkeit, die photolytische Metall-CO-Dissoziation für Substitutionsreaktionen zu nutzen, wurde zwar später ausgiebig Gebrauch gemacht,^[65,66,67] doch stießen zunächst andere Reaktionen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und sonstiger Metallcarbonyle auf mehr Interesse.^[68,69,70]

1.3 Organocarbonyleisen-Komplexe

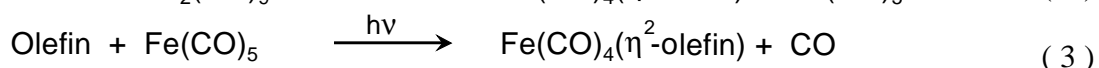
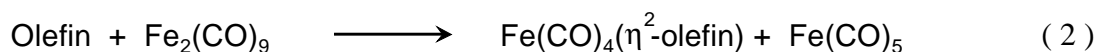
Die ersten Organocarbonyleisen-Komplexe wurden 1930 von *Reihlen* dargestellt, und zwar durch Thermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 1,3-Dienen.^[71] Mehr als zwei Jahrzehnte später, nach der Entdeckung des Ferrocens^[72,73] und seiner Beschreibung als Sandwichkomplex^[74,75,76] mit aromatischem Charakter,^[77] wurde berichtet, dass Ferrocen auch durch Erhitzen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Cyclopentadien zugänglich ist,^[78] offenbar unter Beteiligung des zweikernigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-cp})_2$ (cp = Cyclopentadienyl) als Zwischenstufe.^[79,80] Diese

Befunde waren für *Hallam* und *Pauson* der Anlaß,^[87] nach der gleichen Methode auch das $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3\text{-chd})$ (chd = cyclohexadien) darzustellen und mit dem analogen Komplex des 1,3-Butadiens zu vergleichen. Sie kamen zu dem Schluß, dass das Dien nicht, wie von *Reihlen* angenommen,^[71] mit dem Metallatom einen fünfgliedrigen Heterocyclus bildet, sondern mit allen vier C-Atomen gebunden ist, also η^4 -koordiniert vorliegt. Dies wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**; bd = Butadien) bestätigt, die darüber hinaus eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie anzeigt, in der die drei CO-Liganden sich in der apikalen und zwei der basalen Positionen befinden, während die Doppelbindungen des in der *s-cis*-Konformation vorliegenden Diens die zwei verbleibenden basalen Positionen besetzen.^[82]



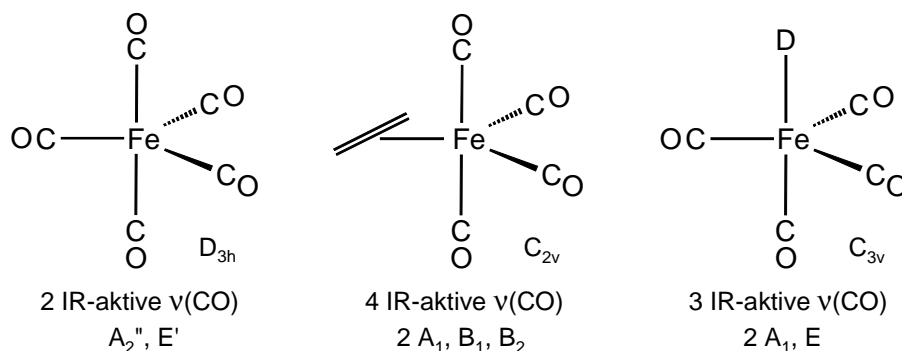
Die Tricarbonylisen-Komplexe des Norbornadiens^[83] und Cyclooctatetraens^[84] gehören zu den ersten Verbindungen dieser Art, die durch Photosubstitution von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhalten wurden. Auch für die Synthese von **1** erwies sich später die photochemische Reaktionsführung als vorteilhaft.^[85] Inzwischen ist eine kaum noch überschaubare Vielfalt von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen und verwandten Verbindungen bekannt, die in der metallunterstützten Synthese von Naturstoffen und anderen organischen Produkten ausgiebig genutzt werden.^[86,87,88,89,90,91]

Für die Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-olefin})$ -Komplexen wurden von Beginn an zwei Wege benutzt, zum einen die Umsetzung mit dem photochemisch erzeugten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$,^[92,93,94,95] Gl. (2), zum andern die direkte Photosubstitution von $\text{Fe}(\text{CO})_5$,^[92,96,97,98] Gl. (3).

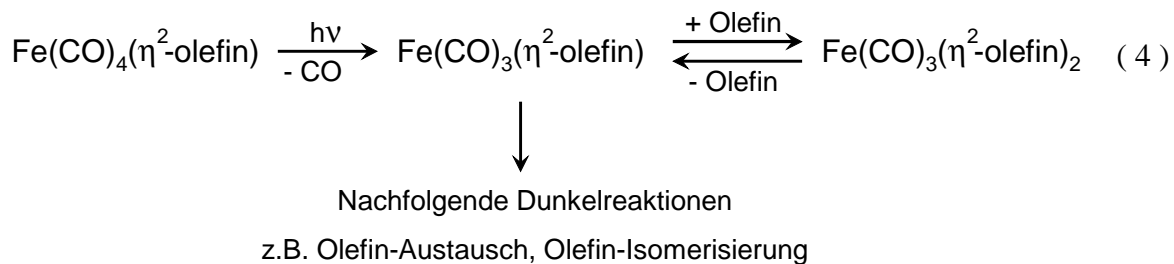


Die Strukturen dieser Olefin-Komplexe leiten sich von der trigonal-bipyramidalen Geometrie des Pentacarbonylens^[99,100,101,102,103] in der Weise ab, dass eine der äquatorialen CO-Gruppen durch das Olefin ersetzt ist. Dessen C=C Achse liegt in der trigonalen Ebene, eine Orientierung, welche für die $\text{M}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{Olefin}(\pi^*)$ Rückbindung optimal ist.^[104,105]

Das erste durch eine Kristallstrukturanalyse belegte Beispiel^[106] war das $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH-CN})$,^[92] von dem noch ein Isomer existiert,^[107] in dem das Acrylnitril über den Stickstoff als σ -Donorligand (D) an das Eisen gebunden ist und eine axiale CO-Gruppe des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ersetzt. Diese beiden Komplextypen sind wegen der unterschiedlichen Lokalsymmetrie des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gerüsts an Hand ihrer CO-Streckschwingungsmuster IR-spektroskopisch leicht zu unterscheiden,^[107] denn ein $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-olefin})$ -Komplex (mit C_{2v} -Lokalsymmetrie) zeigt im allgemeinen vier IR-aktive $\nu(\text{CO})$ ($2 A_1, B_1, B_2$),^[16,108,109] ein $\text{Fe}(\text{CO})_4(\sigma\text{-Donorligand})$ -Komplex (mit C_{3v} -Lokalsymmetrie) hingegen drei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ ($2 A_1, E$)^[16,109,110]. Für die quadratisch-pyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe des Typs **1** werden zwar ebenfalls drei IR-aktive CO-Streckschwingungen beobachtet (C_s -Lokalsymmetrie: $2 A', A''$),^[16,28,110,111] doch sind hier die Intensitätsverhältnisse anders. Im Vergleich dazu zeigt der hochsymmetrische Grundkörper $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (D_{3h}) nur zwei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ (A_2'', E'),^[16,38,110] die übrigen ($2 A_1'$) sind IR-inaktiv.



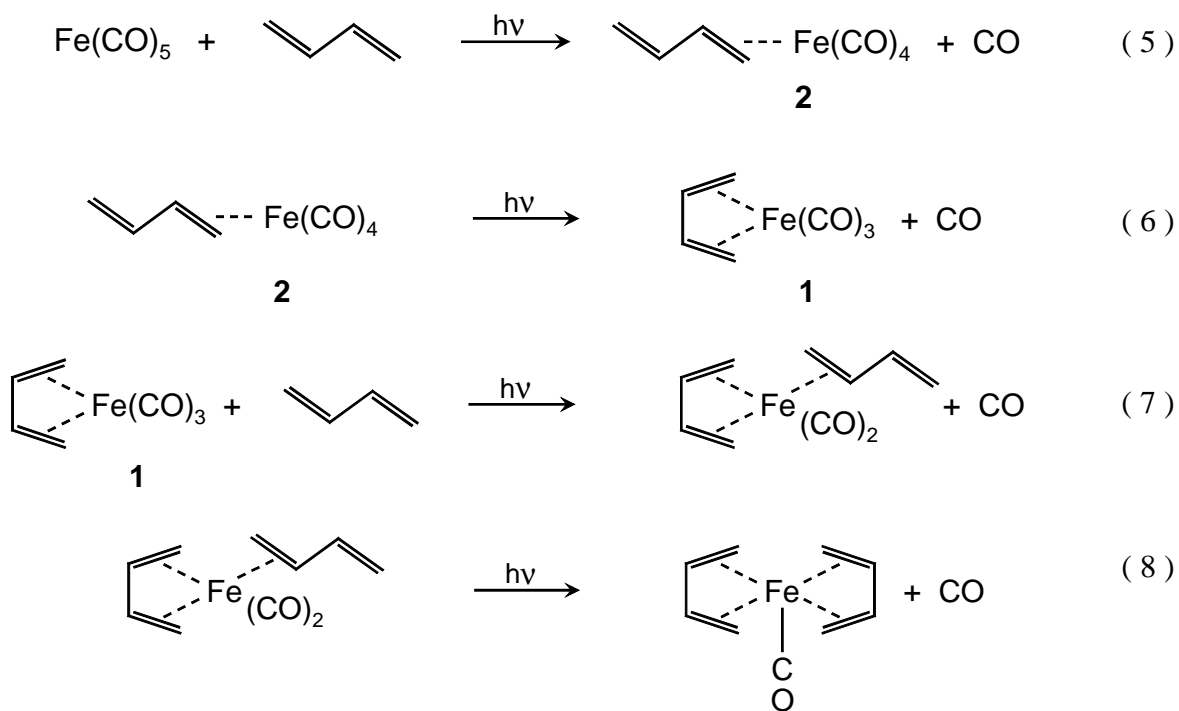
Die nach Gl. (3) gebildeten $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-olefin})$ -Komplexe können bei fortgesetzter Belichtung ein weiteres CO verlieren und mit überschüssigem Olefin zu zweifach substituierten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-olefin})_2$ -Derivaten umgesetzt werden, Gl. (4), die allerdings nur in Ausnahmefällen^[112,113,114] hinreichend stabil sind, um isoliert zu werden.



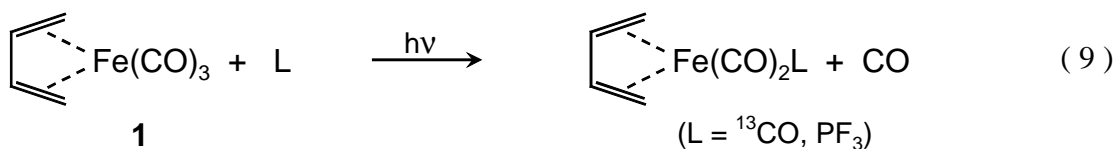
Als besonders nützlich erwies sich das $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-zco})_2$ ($\text{zco} = (Z)\text{-Cycloocten}$).^[112] Es ist als eine Quelle für die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit bekannt geworden,^[4,86,112,115] die unter thermisch milderen Bedingungen eingesetzt werden kann als andere $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Transferreagenzien.^[86,115]

Mit seiner Hilfe^[112] ließ sich auch die Schlüsselrolle der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe als repetierende Einheit bei der durch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Belichtung katalysierten Isomerisierung von Olefinen^[116,117] belegen.

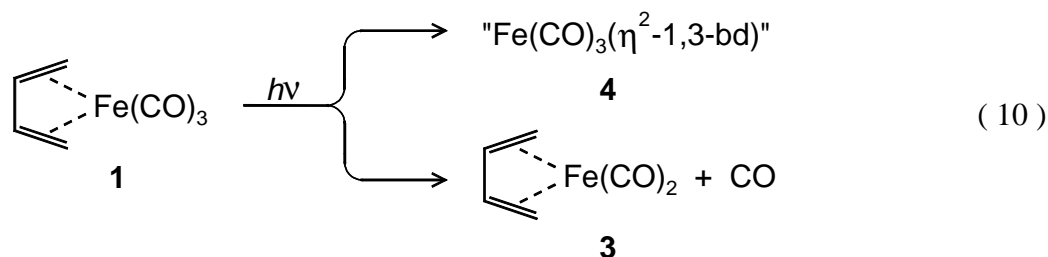
Bei der Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 1,3-Butadien wird, in Analogie zu Gl. (3), zunächst das schon bekannte^[93] $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) gebildet, das sich aber nicht anreichert, sondern durch intramolekulare CO-Photosubstitution umgehend weiter zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) umgesetzt wird,^[85] Gl. (5) und Gl. (6). Bei fortgesetzter Belichtung unterliegt **1** weiterer CO-Abspaltung und wird unter geeigneten Bedingungen mit überschüssigem Dien letztlich in $\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})_2$ überführt,^[85] Gl. (7) und Gl. (8), eine Reaktionsfolge, die auch mit anderen Dienen gelingt.^[118,119] Die am Beispiel des $\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-chd})_2$ durchgeführte Kristallstrukturanalyse^[120] belegt auch für diesen Komplextyp eine quadratisch-pyramidale Geometrie mit dem CO in der apikalen Position.



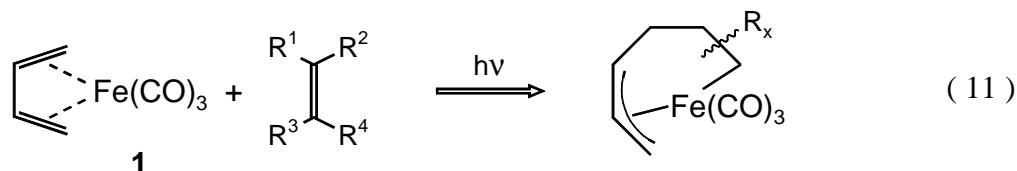
Die Photoreaktivität von **1** im Sinne von Gl. (7) war zuvor schon zur Einführung von ^{13}CO oder PF_3 genutzt worden.^[111] Diese Reaktion, Gl. (9), wurde danach auch mit anderen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexen durchgeführt.^[121,122]



In einer detaillierteren Untersuchung wurde mit $L = \text{Trimethylphosphit}$ neben der CO-Photosubstitution auch die photoinduzierte Verdrängung des Diens unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ beobachtet.^[123] Dementsprechend ließ sich bei der Belichtung von **1** in Tieftemperatur-Matrizes^[124,125] zusätzlich zu dem erwarteten Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**) ein weiteres Photoprodukt (**4**) IR-spektroskopisch nachweisen, das ebenfalls für koordinativ ungesättigt gehalten und als " $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ " angesprochen wurde, Gl. (10).



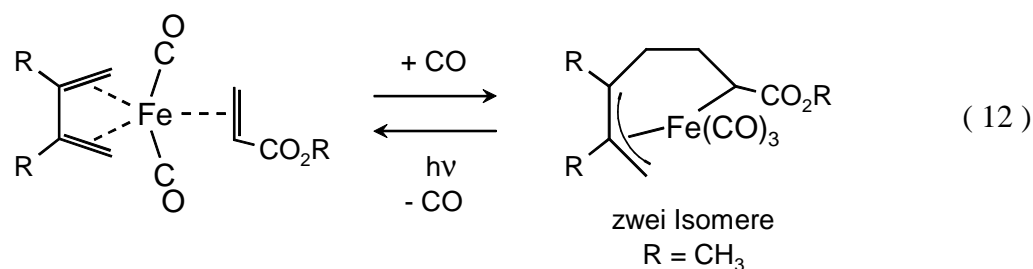
Durch Belichtung von **1** oder anderen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexen mit Halogenalkenen^[126,127,128,129] oder –alkinen^[130,131] wurden Addukte erhalten, in denen das Dien mit dem Alken bzw. Alkin zu einer C_6 -Kette verknüpft und als σ, η^3 -koordinierter Ligand an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden ist, Gl. (11). Als einleitender photochemischer Schritt wurde sowohl die Bildung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-dien})$ -Spezies^[126,127] als auch eine CO-Abspaltung unter Bildung eines $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Fragments^[129] in Betracht gezogen.



Analoge $\text{Fe}(\text{CO})_3(\sigma, \eta^3\text{-C}_6)$ -Komplexe mit α, β -ungesättigten Estern als olefinischen Komponenten sind ebenfalls bekannt und am einfachsten in einer "Eintopf-Synthese" durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart beider Substrate, des Diens und des Olefins, erhältlich.^[132,133,134] Dabei wird das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zunächst sowohl zum $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ als auch zum $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-olefin})$ umgesetzt, bevor durch fortgesetzte Belichtung das $\text{Fe}(\text{CO})_3(\sigma, \eta^3\text{-C}_6)$ -Endprodukt entsteht.

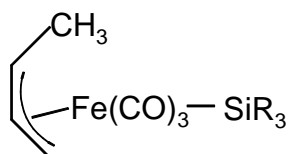
Ein Komplex des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})(\eta^2\text{-olefin})$ spielt dabei eine Schlüsselrolle als Zwischenprodukt. Dies wurde am Beispiel des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dmb})(\eta^2\text{-asm})$ (dmb = 2,3-Dimethylbutadien; asm = Acrylsäuremethylester) erkannt,^[135] das durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-asm})$ in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als thermisch sehr empfindli-

che Substanz isoliert werden konnte und unter Kohlenmonoxid zum Verknüpfungsprodukt abreagiert, Gl. (12).



Die Verknüpfung ist reversibel. Nach IR-spektroskopischen Beobachtungen in Tieftemperatur-Matrizes wird aus dem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\sigma, \eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)$ -Komplex photolytisch CO eliminiert,^[136] während in Lösung sowohl die Rückbildung des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dmb})(\eta^2\text{-asm})$ als auch die wechselseitige Umwandlung der beiden Isomeren stattfindet.^[137]

Eine mit Reaktion (11) verwandte Umsetzung ist die photoinduzierte Addition von Silanen an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) unter Bildung der Komplexe des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-butenyl})(\text{SiR}_3)$.^[133,138]



Als einleitender Schritt wurde die photolytische CO-Abspaltung aus **1** postuliert, der dann die Addition des Silans mit anschließender Hydridübertragung auf das $\eta^4\text{-s-cis}$ -koordinierte 1,3-Butadien folgt.

1.4 Blitzlichtphotolyse in Verbindung mit schneller Infrarotdetektion

Die von *Norrish* und *Porter* entwickelte Blitzlichtphotolyse^[139] hat, zunächst vor allem in Verbindung mit zeitaufgelöster UV-Vis-Spektroskopie,^[140,141,142,143,144] ihren festen Platz im methodischen Repertoire^[145,146] zum Studium schneller Teilprozesse photoinduzierter Reaktionen gefunden. Informationen über die Struktur der daran beteiligten Zwischenstufen sind den meist wenig strukturierten Elektronenabsorptionsspektren jedoch kaum zu entnehmen. Eine wertvolle Ergänzung ist deshalb die auf *Pimentel* zurückgehende Technik der Tieftemperaturmatrixisolierung.^[147,148] Diese erlaubt es, hochreaktive Photoprodukte unter Bedingungen zu erzeugen, die eine spontane Weiterreaktion verhindern und dadurch ihre Lebensdauer so-

weit verlängern, dass eine Charakterisierung zum Beispiel durch konventionelle IR-Spektroskopie mit ihrem hohen Gehalt an strukturelevanten Informationen erfolgen kann.

Die Entwicklung von schnell ansprechenden und empfindlichen Halbleiter-Detektoren für den mittleren IR-Bereich^[149,150,151] hat es möglich gemacht, durch Blitzlichtphotolyse erzeugte kurzlebige Photoprodukte zugleich kinetisch und IR-spektroskopisch zu charakterisieren. Welche Bedeutung dies insbesondere für die Untersuchung photoinduzierter Reaktionen von Metallcarbonylen mit ihren sehr intensiven und aussagekräftigen Bandenmustern im CO-Streckschwingungsbereich der IR-Spektren (siehe Abschnitt 1.1) hat, liegt auf der Hand.

Ein von *Schaffner* für Versuche in Lösung bei Raumtemperatur konzipierter Versuchsaufbau^[152,153] fand Anwendung bei einer Reihe von mechanistischen Untersuchungen zur Photochemie von binären und substituierten Metallcarbonylen der sechsten,^[152,154,155,156,157] siebten,^[158,159] achten^[160,161,162,163,164] und neunten^[165] Gruppe des Periodensystems. Er wird, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt^[166] und soll im folgenden kurz erläutert werden. Eine ausführlichere Beschreibung mit technischen Details ist im experimentellen Teil zu finden.

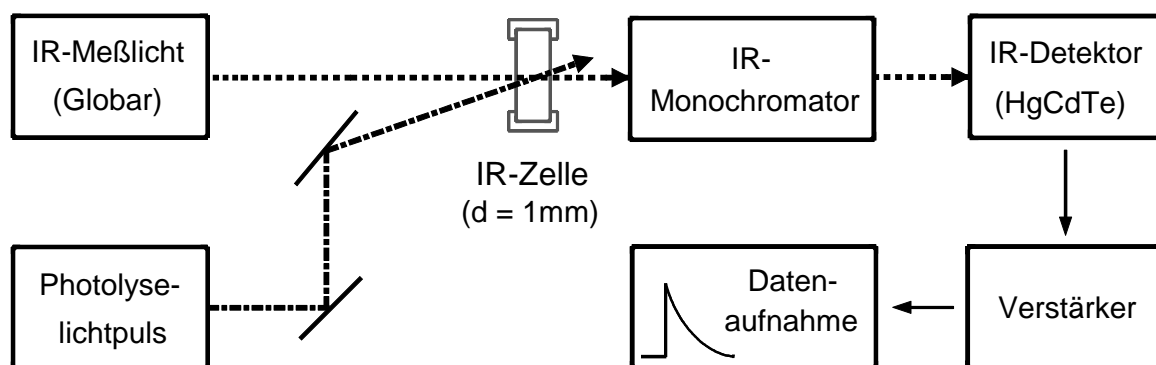


Abbildung 2: Meßanordnung nach *Schaffner*^[152,153] für Blitzlichtphotolyseversuche mit schneller, zeitaufgelöster Infrarotdetektion.

Die Probelösung befindet sich in einer IR-Küvette mit $d = 1$ mm Schichtdicke. Weil die meisten organischen Lösungsmittel für IR-Licht nur begrenzt durchlässig sind, sind größere Schichtdicken in der Regel nicht sinnvoll. Diese Einschränkung entfällt naturgemäß bei Expe-

rimenten in der Gasphase^[167,168,169,170,171,172] oder wenn ein flüssiges Edelgas^[173] als Lösungsmittel verwendet wird.

Der Photolyselichtpuls wird durch einen Laser (XeCl Excimer-Laser für $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) erzeugt, der die ursprünglich verwendeten Blitzlampen^[152] abgelöst hat. Ein Globar in Kombination mit einem Gittermonochromator als dispersivem Element liefert das IR-Meßlicht. Die von dem Globar kontinuierlich ausgesandte Infrarotstrahlung passiert zunächst die IR-Küvette mit der Probelösung, bevor sie durch den Monochromator spektral zerlegt wird. Die transmittierte Strahlung mit der am Monochromator eingestellten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ trifft dann auf den Detektor. Die Anlage arbeitet mit einem photoleitenden HgCdTe-Detektor, dessen Widerstand durch das auftreffende Meßlicht gegenüber dem Dunkelwiderstand vermindert wird. Diese von der Meßlichtintensität abhängige Widerstandsänderung wird in einer elektrischen Schaltung in ein Spannungssignal $U_{\tilde{\nu}}^0$ umgewandelt.

Ändert sich die transmittierte Strahlungsintensität infolge der durch den Photolyselichtpuls induzierten Reaktion(en) in der IR-Zelle, so macht sich dies als (zeitabhängige) Änderung des Spannungssignals bemerkbar, die nach Verstärkung als $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ von einem Digital-speicher-Oszilloskop registriert wird (Abbildung 3A). Die Ansprechzeit des gesamten Systems (Detektor-Vorverstärker-Hauptverstärker) liegt in der Größenordnung von $0.5\text{-}1 \mu\text{s}$. Ein positives $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ (Kurven I und II) zeigt an, dass ein bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ absorbierendes Photoprodukt gebildet wurde, während das Ausbleichen einer Eduktabsorption zu einem negativen $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ führt (Kurve III).

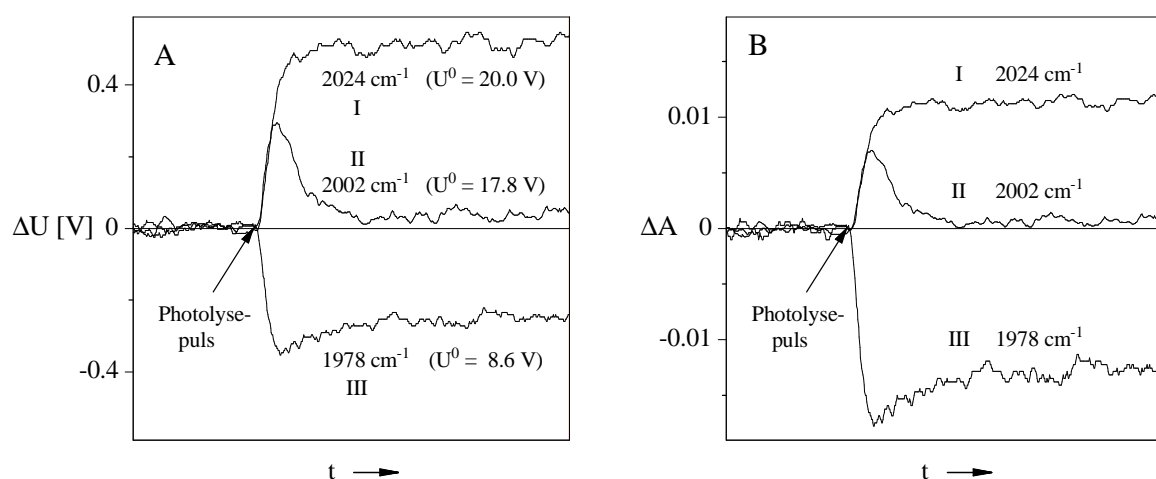


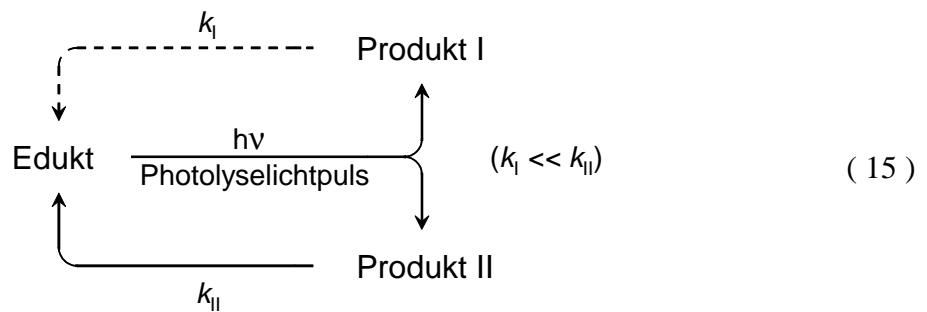
Abbildung 3: \Rightarrow (A) Nach einem Photolysepuls registrierte Spannungssignal-Änderungen $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ bei drei verschiedenen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ mit den zugehörigen Werten für $U_{\tilde{\nu}}^0$. \Rightarrow (B) Daraus berechnete Absorbanz-Änderungen $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$. Die hier gezeigten Signale stammen aus dem in Abbildung 6 dargestellten Blitzlichtphotolyse-Versuch.

Die registrierten Messkurven $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ liefern in Verbindung mit dem jeweiligen $U_{\tilde{\nu}}^0$ nach Gl. (13) die Absorbanzdifferenzen $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ (Abbildung 3B). Man beachte den Einfluß der unterschiedlichen $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Werte auf das Ausmaß der resultierenden Absorbanzänderungen $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$. Diese spiegeln gemäß Gl. (14) die Konzentrationsänderungen $\Delta c_i(t)$ in der Probelösung wider und stehen somit in direkter Beziehung zu den Kinetiken der nach der eigentlichen Photoreaktion stattfindenden thermischen Folgereaktion(en).

$$\Delta A_{\tilde{\nu}}(t) = \lg [U_{\tilde{\nu}}^0 / (U_{\tilde{\nu}}^0 - \Delta U_{\tilde{\nu}}(t))] \quad (13)$$

$$\Delta A_{\tilde{\nu}}(t) = d \cdot \sum_i [\Delta c_i(t) \cdot \varepsilon_{i,\tilde{\nu}}] \quad (14)$$

Die positiven Absorbanz-Änderungen in Abbildung 3B (Kurven I und II) entsprechen zwei verschiedenen Photoprodukten mit unterschiedlicher Lebensdauer. Die negative Absorbanz-Änderung (Kurve III) gibt das Ausbleichen des Eduktes wieder, das parallel zum Abklingen des kurzlebigen Photoprodukts (Kurve II) teilweise wieder zurückgebildet wird, Gl. (15).



Zur Erstellung von Differenzspektren nach der Punkt-für-Punkt-Methode wird der in Frage kommende Wellenzahlbereich in einer Serie von Einzelversuchen abgetastet, was routinemäßig in Schritten von 2 cm^{-1} erfolgt. Man erzeugt ein Differenzspektrum $\Delta A_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu})$ für einen ausgewählten Zeitpunkt t nach dem Photolyselichtpuls, indem man aus der Gesamtheit der gespeicherten $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven die diesem Zeitpunkt entsprechenden Absorbanz-Änderungen selektiert und gegen $\tilde{\nu}$ aufträgt.

Ähnliche Meßanordnungen mit einem Global^[174] oder einem anderen Festkörper-Infrarotstrahler^[175,176] als kontinuierlicher IR-Meßlichtquelle in Kombination mit einem Monochromator sind auch aus anderen Laboratorien bekannt. Häufig wird aber auch ein durchstimmbarer Diodenlaser^[175,177,178,179,180,181,182] oder ein CO-Gaslaser^[169,175,183,184] benutzt, wobei in der Regel auch hier ein Monochromator zur Wellenzahlselektion und -kontrolle eingesetzt wird. Die Ansprechzeiten der verwendeten Detektor-Verstärker-Systeme gehen hinab bis in den Bereich von $0.1 \mu\text{s}$.

Der Einsatz eines üblichen FT-Infrarotspektrometers^[185,186] zum Nachweis von blitzphotolytisch erzeugten Transienten ist nur dann sinnvoll, wenn die kinetisch bedingten spektralen Veränderungen der Probe während der zur Aufnahme eines kompletten Interferogramms erforderlichen Zeit vernachlässigbar sind. Selbst mit Geräten, die auf schnellen Durchlauf (Rapid Scan) optimiert sind,^[187,188,189] läßt sich aber eine Aufnahmezeit von ca. 10 ms kaum unterschreiten. Bei schnelleren Reaktionsabläufen bedient man sich des Kunstgriffs, die Interferogramm-Aufnahme auf eine Serie von Einzelmessungen in der Weise zu verteilen, dass der Vorschub des beweglichen Spiegels nicht kontinuierlich, sondern schrittweise erfolgt. Bei jedem Haltepunkt (Spiegelposition δ) wird der Photolyselichtpuls ausgelöst und anschließend die reaktionskinetisch verursachten Änderungen der Intensität des auf den Detektor auftreffenden IR-Meßlichts $\Delta I_{\delta}(t)$ registriert (Step-Scan-Technik).^[188,189,190,191,192,193,194,195] Aus der Gesamtheit dieser Datensätze kann für jeden Zeitpunkt t nun ein Differenz-Interferogramm $\Delta I_t(\delta)$ zusammengestellt werden. Daraus läßt sich, unter Berücksichtigung eines vor der Photolyse aufgenommenen Interferogramms $I^0(\delta)$, über mehrere Transformationsschritte für jeden Zeitpunkt t ein Differenzspektrum $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ errechnen. Die Zeitauflösung liegt im Bereich von 100-250 ns. Eine weniger gebräuchliche Variante ist die sogenannte Stroboskop-Technik,^[188,189,196] bei der in einer Serie von Einzelversuchen mit kontinuierlichem Spiegeldurchlauf der Photolyselichtpuls zu verschiedenen Zeiten nach dem Beginn der Datenaufnahme ausgelöst wird. Der Gesamtheit der Datensätze werden dann zeitlich zueinander passende Segmente entnommen und zu neuen, zeitlich separierten Interferogrammen $\Delta I_t(\delta)$ zusammengesetzt, aus denen dann letztlich auch hier wieder die entsprechenden Differenzspektren $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ erhältlich sind.

Durch extrem kurze Anregungslichtpulse ausgelöste Vorgänge mit Kinetiken im ps-Zeitbereich und darunter können mittlerweile auch durch entsprechend schnelle Abfrage IR-spektroskopischer Informationen untersucht werden. Bei den zu diesem Zweck entwickelten Methoden^[197,198,199] spielen Frequenzumwandlungen mit Hilfe von Kristallen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften^[200] eine zentrale Rolle. So kann ein ultrakurzer sichtbarer Abfragepuls dazu benutzt werden, aus einem IR-Laser-Meßlichtstrahl einen dementsprechend kurzen Zeitabschnitt in den sichtbaren Bereich hinauf zu konvertieren (Gated Up-Conversion) und dort zu detektieren.^[201,202,203,204,205] Die kinetische Information wird dabei durch zeitliche Verschiebung des Abfragepulses gegenüber dem Anregungspuls über eine (variable) Verzögerungsstrecke erhalten ($0.3 \text{ nm} \hat{=} 1 \text{ ps}$), während die spektrale Information aus der Variation der Wellenzahl des IR-Laser-Meßlichtstrahls stammt.

Als naheliegende Alternative kann man aber auch direkt ultrakurze IR-Pulse, die aus UV-Vis-Pulsen durch Frequenzmischung oder nach der Frequenzdifferenz-Methode erhältlich sind, als Abfragepulse verwenden.^[206,207,208,209,210,211] Die Detektion kann dann entweder nach „Up-Conversion“ mit einem UV-Vis-Detektor^[206,207] oder ohne eine solche Manipulation unmittelbar mit einem IR-Detektor^[207,208,209,210,211] erfolgen. Die kinetische Information wird auch hier über eine Verzögerungsstrecke erhalten. Bei Verwendung ultrakurzer IR-Pulse von $\ll 1$ ps Dauer, die wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation eine erhebliche Bandbreite von 150 cm^{-1} oder mehr haben, läßt sich außerdem IR-spektroskopische Information dadurch gewinnen, dass der Detektion des Meßpulses eine spektrale Zerlegung durch einen Monochromator vorangeht.

2 Aufgabenstellung

Als Hauptreaktion bei der Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexen in Gegenwart von potentiellen Liganden L findet bekanntlich eine CO-Abspaltung unter Bildung entsprechend substituierter Produkte des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})(\text{L})$ statt,^[111,121,122] Gl. (9), während die photoinduzierte Substitution des Diens nur eine untergeordnete Rolle spielt.^[123] In Tieftemperatur-Matrizes ließen sich in der Tat zwei Photoprodukte IR-spektroskopisch nachweisen, die als $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})$ und “ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-dien})$ “ angesprochen wurden.^[124,125] Welche Rolle diese Spezies in Bezug auf die Photochemie in Lösung spielen, sollte nun in der vorliegenden Arbeit durch Untersuchungen mit Hilfe der Blitzphotolyse in Verbindung mit schneller Infrarotdetektion geklärt werden, und zwar zunächst am Beispiel von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**).

Neben der Photoreaktivität des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) sollte in diesem Zusammenhang auch seine von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ausgehende photoinduzierte Synthese, Gl. (5) und Gl. (6), mit der gleichen Arbeitstechnik aufgeklärt werden.

Gegenstand weiterer Studien sind die mechanistischen Details der photoinduzierten Addition von Acrylsäuremethylester an **1** unter Bildung von C–C Verknüpfungsprodukten des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\sigma, \eta^3\text{-C}_6)$, Gl. (11), sowie von Silanen an **1** unter Erzeugung von Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-butenyl})(\text{SiR}_3)$. Dazu wird sowohl die Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Gegenwart der Olefin- bzw. Silankomponente, als auch das photolytische Verhalten des jeweiligen Endproduktes mittels schneller IR-Detektion untersucht.

Schließlich ist noch vorgesehen, den thermisch labilen Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ ^[212] (zco = (Z)-Cycloocten) als Quelle für das $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ -Fragment zu benutzen. Damit soll dessen photolytische Bildung in einer Dunkelreaktion imitiert und die anschließenden Reaktionen mit verschiedenen Substraten mittels konventioneller IR-Spektroskopie verfolgt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1**)

Bei der Festlegung der für die Versuche optimalen Konzentration des Komplexes sind sowohl die Intensitäten der CO-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum als auch die Absorption des Anregungslichtes zu berücksichtigen. Das UV-Vis-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Cyclohexan ist in Abbildung 4 dargestellt. Es zeigt, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen in Ethanol,^[61] ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 282 nm ($\epsilon = 2550 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf einer im übrigen steil abfallenden Kurve. Der bis in den sichtbaren Bereich gehende Ausläufer ist, wie im Fall der Stammverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$, für die gelbe Farbe der Substanz verantwortlich.

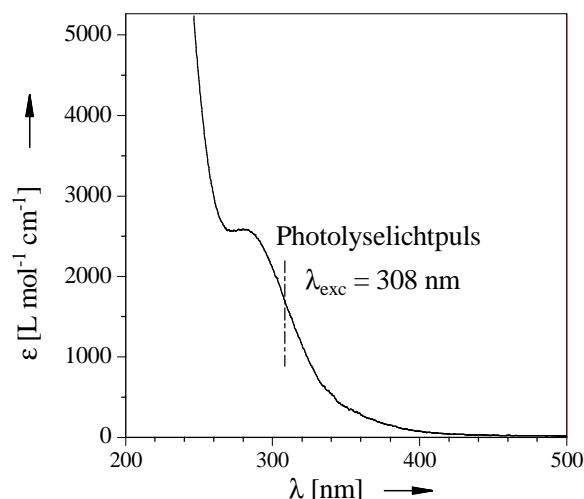


Abbildung 4: UV-Vis-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Cyclohexan.

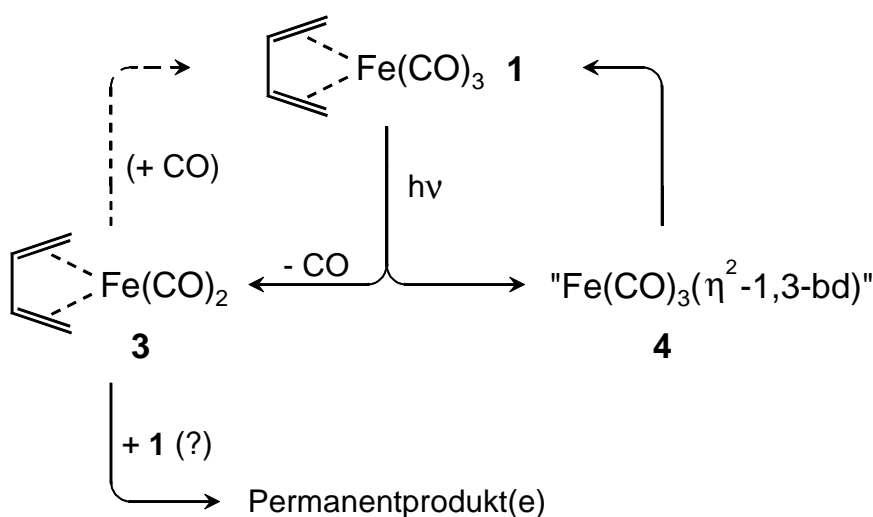
Bei den Blitzphotolyseversuchen wird mit Komplexkonzentrationen von etwa 1.5 bis 2 mM gearbeitet. Bei der Wellenlänge des XeCl Excimer-Lasers (308 nm) hat **1** einen Extinktionskoeffizienten von $1700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, so dass sich bei der Schichtdicke der Messzelle ($d = 1 \text{ mm}$; siehe Abbildung 2) eine Absorbanz im Bereich von etwa 0.3 ergibt. Das bedeutet, dass etwa die Hälfte des eingestrahnten Lichtes absorbiert und somit die Probelösung hinreichend homogen bestrahlt wird. Für die drei CO-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum von **1** ($2A'$, A'' bei C_s -Symmetrie: 2054.8 cm^{-1} , A' , $\epsilon = 5460 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; 1988.4 cm^{-1} , A' , $\epsilon = 8380 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; 1978.5 cm^{-1} , A'' , $\epsilon = 6510 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) liegen die Absorbanzen unter diesen

Bedingungen im Bereich von 0.8 bis 1.7, so dass ein Ausbleichen in der Regel noch hinreichend verlässlich detektiert werden kann.

3.1.1 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1**) unter Argon-atmosphäre

Ein unmittelbar ($2\ \mu\text{s}$) nach der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**, 1.9 mM) in Cyclohexan aufgenommenes IR-Differenzspektrum (Abbildung 5A) zeigt neben dem Ausbleichen von **1** insgesamt fünf Produktbanden bei 2024, 2000, 1962, 1944 und $1936\ \text{cm}^{-1}$. Der Vergleich mit den aus der Belichtung von **1** in Tieftemperatur-Matrizes^[124,125] bekannten Daten des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**; 2009/1944 cm^{-1} in Ar; 1999/1934 cm^{-1} in Xe; 2000/1935 cm^{-1} in CH_4) und eines als " $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ " angesprochenen Produkts (**4**; 2029/1970/1953 cm^{-1} in Ar; 2023/1963/1944 in Xe; 2024/1964/1942 cm^{-1} in CH_4) legt nahe, dass auch bei der Blitzlichtphotolyse von **1** in Lösung bei Raumtemperatur diese beiden Spezies gebildet werden, Schema 1.

Schema 1



Aus Abbildung 5B (Gesamtmeßzeit $100\ \mu\text{s}$) ist ersichtlich, dass das Dicarboxylfragment **3** wesentlich kurzlebiger ist als die Spezies **4**. Während die Bande bei $1936\ \text{cm}^{-1}$ (**3**, Kurve III) bereits innerhalb von $40\text{-}50\ \mu\text{s}$ weitgehend verschwindet, ist bei $1944\ \text{cm}^{-1}$ (**4**, Kurve II) kaum eine Veränderung zu erkennen. Auch das Ausbleichen von **1** (Kurve I) bleibt nahezu unverändert.

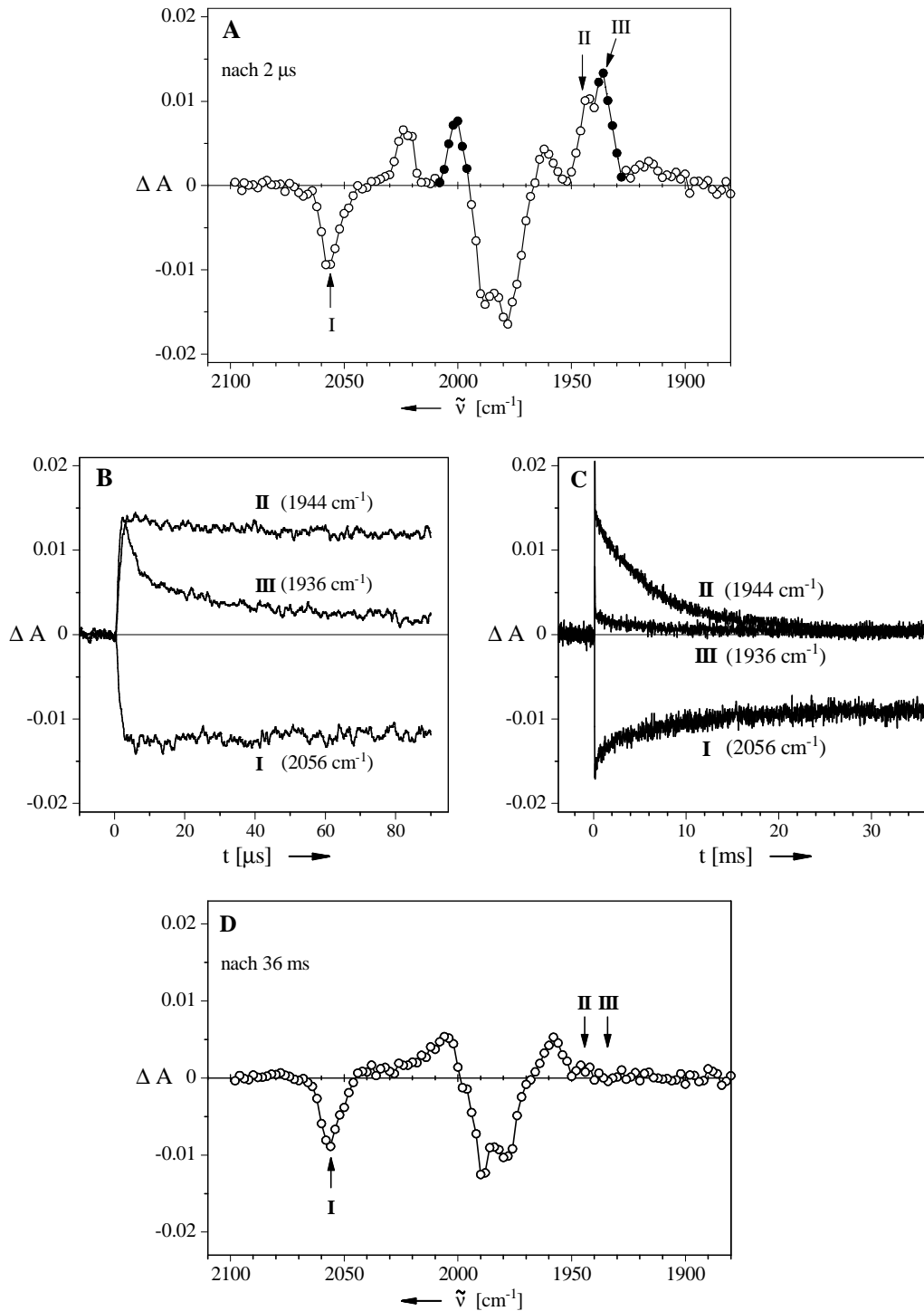


Abbildung 5: Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Cyclohexan unter Argonatmosphäre. \Rightarrow (**A**) $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 2 μ s nach dem Blitz (Versuch mit 100 μ s Gesamtmesszeit) mit den Ausbleichbanden von **1** bei 2056(I)/1988/1978 cm^{-1} sowie Produktbanden bei 2000/1936(III) cm^{-1} (●; Transient **3**) und 2024/1962/1944(II) cm^{-1} (○; Transient **4**). \Rightarrow (**B**) $\Delta A(t)$ -Kurven bei drei ausgewählten Wellenzahlen. \Rightarrow (**C**) $\Delta A(t)$ -Kurven bei den gleichen Wellenzahlen aus einem Versuch mit 40 ms Gesamtmesszeit. \Rightarrow (**D**) $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 36 ms nach dem Blitz mit den (etwas verminderten) Ausbleichbanden von **1** sowie Produktbanden bei 2006/1958 cm^{-1} .

Erst bei Messungen in einem wesentlich längeren Zeitbereich (Abbildung 5C, Gesamt-messzeit 40 ms) zeigt sich ein nahezu vollständiges Abklingen des langlebigen Transienten **4** (Kurve II). Gleichzeitig findet eine teilweise Rückbildung von **1** (Kurve I) statt. Dementsprechend dokumentiert das nach dieser Zeit verbleibende Differenzspektrum (Abbildung 5D) ein partielles, permanentes Ausbleichen von **1** zugunsten eines nicht identifizierten Produktes (oder Produktgemisches), dessen relativ breite Absorptionsbanden ihre Maxima bei 2006 und 1958 cm^{-1} haben.

Die Schlussfolgerungen aus diesen Beobachtungen sind in Schema 1 zusammengefasst. Demnach reagiert die Spezies **4** zum Ausgangsmaterial **1** zurück, während die denkbare Rückreaktion des Dicarbonylfragments **3** mit dem zuvor abgespaltenden Kohlenmonoxid praktisch keine Rolle spielt. Es ist zu vermuten, dass **3** statt dessen durch das in großem Überschuß anwesende unphotolysierte Ausgangsmaterial **1** abgefangen wird, in Analogie zu der Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aus photolytisch erzeugtem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment und noch vorhandenem $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Gl. (1). Diese Abfangreaktion sollte jedoch kinetisch ins Hintertreffen geraten, wenn dem Dicarbonylfragment **3** Kohlenmonoxid in großem Überschuß angeboten wird.

3.1.2 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1**) in CO-gesättigter Lösung**

3.1.2.1 Das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (3**) als kurzlebiger Transient**

Dass die Photoreaktivität von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) durch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid in großem Überschuß (erwartungsgemäß) nicht beeinflusst wird, zeigt ein Vergleich der kurz nach dem Photolyseblitz aufgenommenen IR-Differenzspektren aus den Versuchen in CO-gesättigter Lösung (Abbildung 6A) und unter Argonatmosphäre (Abbildung 5A). Durch den Zusatz von Kohlenmonoxid wird das System jedoch weitgehend reversibel, so dass sich nun ein viel klareres Bild ergibt.^[166]

Die Lebensdauer des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**) wird durch Reaktion mit dem im Überschuß vorhandenen CO so weit verringert, dass es bereits 4 μs nach dem Laserblitz (Abbildung 6C) im IR-Differenzspektrum praktisch nicht mehr zu sehen ist. Ein Abklingen des in dieser Abbildung unverändert erscheinenden Transienten **4** ist während der gesamten Messzeit dieses Experiments (100 μs) auch nicht ansatzweise zu erkennen.

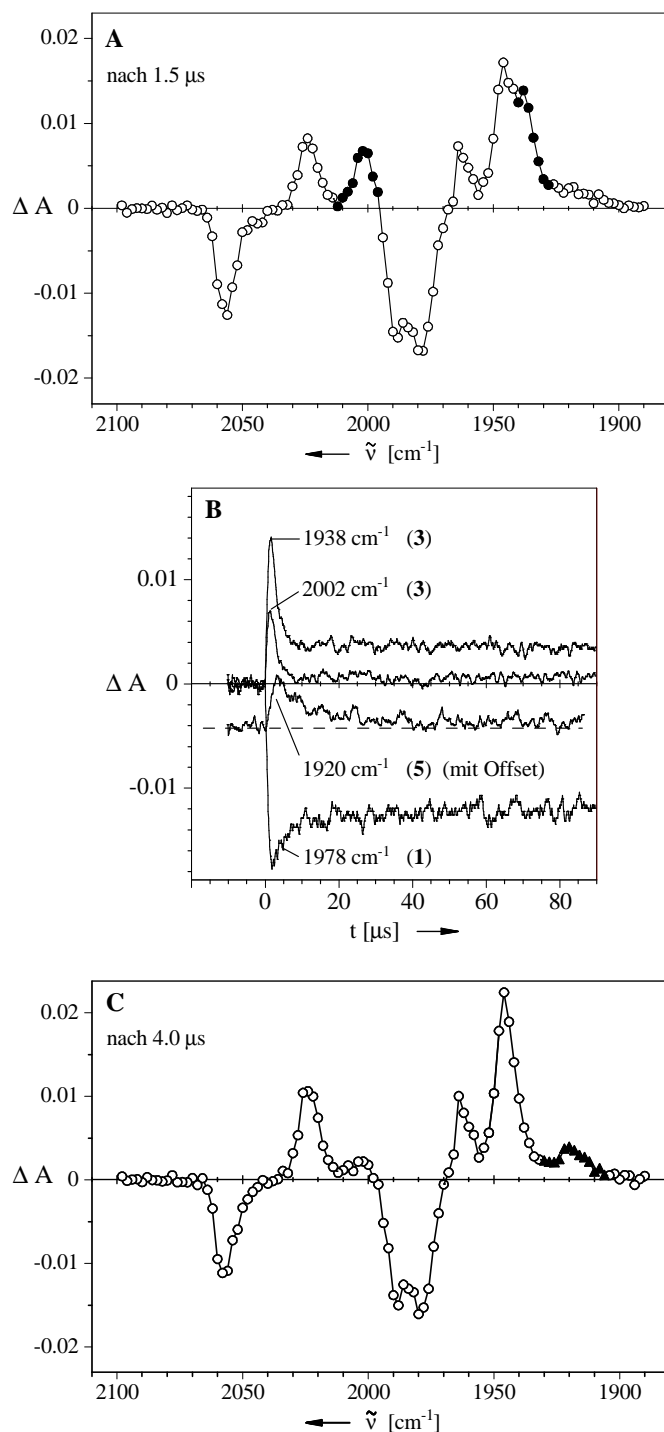
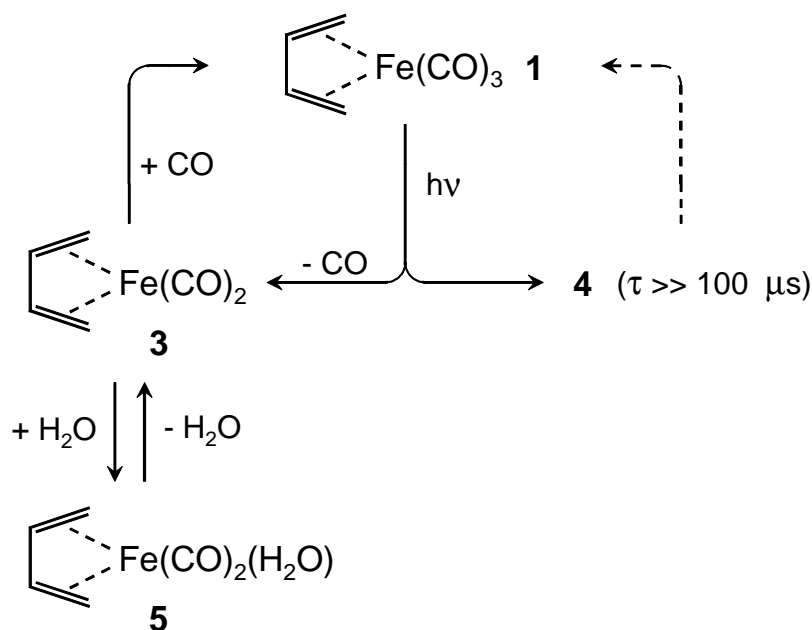


Abbildung 6 : Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Cyclohexan unter CO-Atmosphäre (100 μs Gesamtmesszeit). \Rightarrow (**A**) $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 1.5 μs nach dem Blitz mit den Ausbleichbanden von **1** bei 2056/1988/1978 cm^{-1} sowie Produktbanden bei 2002/1938 cm^{-1} (● Transient **3**) und 2024/1964/1946 cm^{-1} (Transient **4**). \Rightarrow (**B**) $\Delta A(t)$ -Kurven bei vier ausgewählten Wellenzahlen. \Rightarrow (**C**) $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 4.0 μs nach dem Blitz mit den Ausbleichbanden von **1** (etwas vermindert) sowie Produktbanden bei 2024/1962/1944 cm^{-1} (Transient **4**) und 1920 cm^{-1} (▲; Transient **5**).

Die mit dem Verschwinden von **3** einhergehende teilweise Rückbildung von **1** (Schema 2) ist in Abbildung 6B durch die $\Delta A(t)$ -Kurve bei 1978 cm^{-1} dokumentiert und auch an den etwas verminderten Ausbleichbanden in Abbildung 6C zu erkennen.

Schema 2



Ferner ist in Abbildung 6B dargestellt, dass gleichzeitig mit dem Abklingen von **3** ein neuer Transient (**5**) bei 1920 cm^{-1} mit einer allerdings nur mäßigen Intensität heranwächst, die nach ca. $4\text{ }\mu\text{s}$ ihr Maximum erreicht hat. Diese Bande ist auch in Abbildung 6C gut zu erkennen (\blacktriangle). Frühere Erfahrungen^[155] mit dem Fragment Cr(CO)_5 legen nahe, dass auch **3** mit Restspuren Wasser, die sich selbst durch sorgfältigste Trocknung des Lösungsmittels nicht entfernen lassen, vorübergehend abgefangen wird und es sich bei dem Transienten **5** um das Addukt $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H}_2\text{O})$ handelt. Dieses sollte mit **3** im Gleichgewicht stehen und so ebenfalls, wenn auch etwas verzögert, mit Kohlenmonoxid letztlich die Ausgangsverbindung **1** zurückbilden, Schema 2. In einem ergänzenden Versuch wurde deshalb die Probelösung vorsätzlich mit Wasser gesättigt ($3\text{ mM}^{[213]}$; $0.01\text{ }\%^{[214]} \hat{=} 5.5\text{ mM}$). Dies führte in der Tat zu einer Erhöhung der Intensität und zu einem deutlich langsameren Abklingen der Absorption bei 1920 cm^{-1} . Diese wird der Gegentaktschwingung der beiden CO-Gruppen von **5** zugeordnet (A'' unter der Annahme von C_s -Symmetrie). Die entsprechende Gleichtaktschwingung (A') sollte, wie im Fall von **3**, etwa 65 cm^{-1} höher liegen und ist daher bei ca. 1985 cm^{-1} zu erwarten. In diesem Bereich befinden sich jedoch die beiden niederfrequenten Ausbleichbanden von **1**, so dass die A' -Bande von **5** nicht zu sehen ist.

In diesem Zusammenhang ist noch anzumerken, dass die freie Koordinationsstelle von **3** wahrscheinlich durch schwach gebundenes Lösungsmittel besetzt ist, ähnlich wie dies zum Beispiel für die Pentacarbonylmetall-Fragmente der 6. Gruppe schon früh vermutet^[155,215,216,217,218,219] (“token ligand“)^[219] und bald danach durch photoakustische Messungen^[220] auch belegt wurde. Das Fragment **3** wird deshalb im nachfolgenden Text korrekterweise als $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ bezeichnet, auch wenn in den Schemata der Einfachheit halber darauf verzichtet wird. Mit anderen koordinativ ungesättigten Spezies wird ebenso verfahren.

Die niederfrequente Verschiebung der A“ CO-Streckschwingung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H}_2\text{O})$ (**5**) um 18 cm^{-1} im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) spiegelt das bessere σ -Donorvermögen des Wassermoleküls wider.

3.1.2.2 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-butadien})$ (**4**) als langlebiger Transient

Das Schicksal des Transienten **4** konnte in einem weiteren Experiment mit einer wesentlich längeren Gesamtmeßzeit (40 ms) geklärt werden. In dem 0.2 ms nach dem Photolyseblitz aufgenommenen IR-Differenzspektrum (Abbildung 7A) sind die kurzlebigen Spezies **3** und **5** erwartungsgemäß nicht mehr zu sehen. Das Spektrum zeigt neben den noch vorhandenen Ausbleichbanden von **1** nur noch die drei Produktbanden von **4** (schattierte Fläche).

Im weiteren Verlauf (Abbildung 7B) verschwindet dieser Transient allmählich nach einer Kinetik erster-Ordnung, während gleichzeitig das Ausbleichen von **1** entsprechend zurückgeht. Die aus der Abklingkurve bei 1944 cm^{-1} bestimmte Geschwindigkeitskonstante $1/\tau = k = 167\text{ s}^{-1}$ stimmt gut mit dem für die Rückbildung von **1** aus der Kurve bei 1978 cm^{-1} gefundenen Wert $1/\tau = k = 173\text{ s}^{-1}$ überein.^[221] In dem nach 35 ms aufgenommenen Spektrum (Abbildung 7C) sind die Ausbleichbanden von **1** bis einen kleinen, gerade noch erkennbaren Rest verschwunden, und von dem Transienten **4** ist nichts mehr zu sehen. Übrig bleibt jedoch eine schwache Produktabsorption bei ca. 2004 cm^{-1} . Diese kann einer kleinen Menge der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) zugeschrieben werden,^[93] deren intensivste $\nu(\text{CO})$ -Bande (B_1) an dieser Position zu erwarten ist (siehe z. B. Abbildung 35).

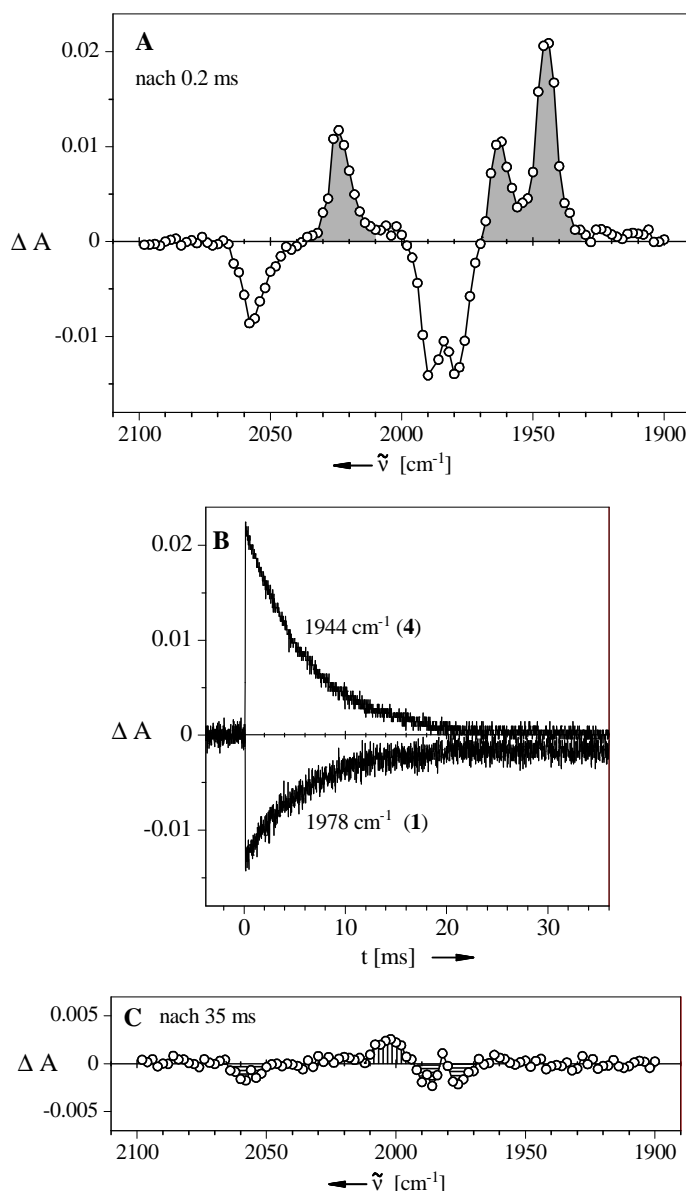
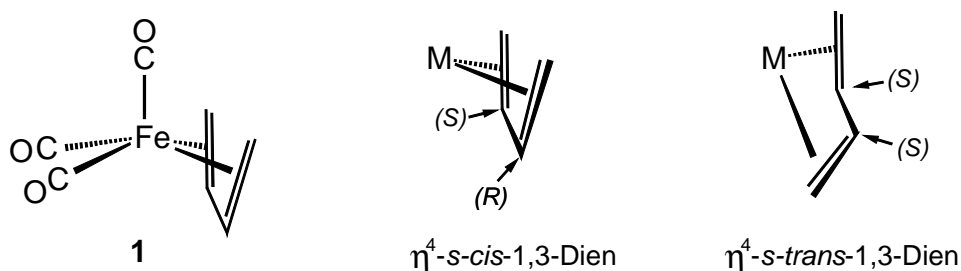


Abbildung 7: Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Cyclohexan unter CO-Atmosphäre (40 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 0.2 ms nach dem Blitz mit den Ausbleichbanden von **1** bei 2056/1988/1978 cm^{-1} und den Produktbanden bei 2024/1962/1944 cm^{-1} (schattierte Fläche, Transient **4**). \Rightarrow (B) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 1944 cm^{-1} (**4**) und 1978 cm^{-1} (**1**). \Rightarrow (C) $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 35 ms nach dem Blitz mit dem Rest der Ausbleichbanden von **1** (waagrecht schraffiert) und einer schwachen, dem Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) zugeschriebenen Produktbande bei 2004 cm^{-1} (senkrecht schraffiert).

Nach diesen Befunden kann **4** nicht länger als koordinativ ungesättigtes Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ angesprochen werden, denn eine solche Spezies sollte, ebenso wie das Dicarboxylfragment **3**, sehr rasch aus der mit Kohlenmonoxid gesättigten Lösung CO aufnehmen und als Hauptprodukt den Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$

(2) bilden. Dies ist jedoch nur eine unbedeutende Nebenreaktion. Auch eine Zuordnung von **4** als Tricarbonylferracyclopenten ist nicht plausibel, denn dieses wäre ebenfalls koordinativ ungesättigt und sollte schnell CO aufnehmen. In diesem Fall wäre die Bildung von Tetracarbonylferracyclopenten zu erwarten. Mit Perfluor-1,3-butadien ist dieser Komplex typ bekannt.^[222,223]

Man muß daher davon ausgehen, dass es sich bei **4** um ein koordinativ gesättigtes Isomer von **1** handelt, d. h. beide Doppelbindungen des Diens sind an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden. Dieses Isomer kann sich von **1** nur dadurch unterscheiden, dass das Dien von der *s-cis*-Konformation in die für die η^4 -Koordination im allgemeinen ungünstigere *s-trans*-Konformation ausweicht. Dies bedeutet, dass die beiden (prochiralen) Vinyl-Hälften des Diens mit jeweils der gleichen enantiotopen Seite koordiniert sind, während sie im Fall von **1**, einer *meso*-Verbindung mit C_s -Symmetrie, mit entgegengesetzten enantiotopen Seiten an das Metall gebunden sind. Dementsprechend liegt von den zwei $=\text{CH}-$ Zentren des Diens in **1** das eine in der (*S*)-Konfiguration und das andere in der (*R*)-Konfiguration vor, während im Isomer **4** entweder beide (*R*)-Konfiguration oder, wie im nachfolgenden Bild illustriert, beide (*S*)-Konfiguration besitzen.



Zu den wenigen Präzedenzfällen für (η^4 -*s-trans*-1,3-Dien)-Komplexe gehören Metallocenderivate der frühen Übergangsmetalle^[224,225,226,227,228] sowie Verbindungen später Übergangsmetalle in höheren Oxidationsstufen.^[229,230,231,232,233,234,235] Mit einkernigen Metall(0)-Zentren sind Komplexe dieser Art bisher aber noch ohne Beispiel.

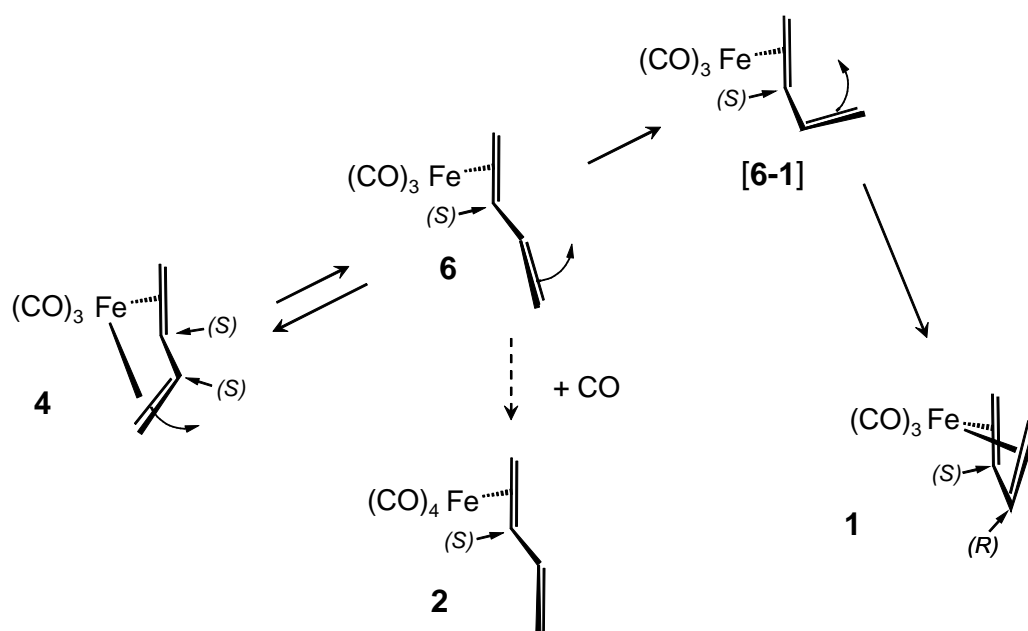
Während durch die Röntgenstrukturanalyse^[82] von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4$ -*s-cis*-1,3-bd) (**1**) belegt ist, dass der $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ Torsionswinkel dort tatsächlich exakt 0° beträgt, ist er bei den vorstehend genannten (η^4 -*s-trans*-1,3-Dien)-Komplexen, anders als der Name suggeriert, erheblich kleiner als 180° : $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4$ -*s-trans*-1,4-diphenyl-1,3-butadien) (126.8° , 125.5°),^[226] $\text{CpMo}(\text{NO})(\eta^4$ -*s-trans*-2,5-dimethyl-2,4-hexadien) (124.8°),^[229] $\text{Ru}(\eta^4$ -*s-trans*-2,4-dimethyl-1,3-pentadien)(acac)₂ (122.6° ; acac = Acetylacetonat).^[234] Durch diese Verdrillung wird der Abstand der terminalen C-Atome des Diens zum Metall verringert, was offenbar die gleich-

zeitige Koordination beider Doppelbindungen begünstigt. Ein Torsionswinkel in der Größenordnung von 120° bis 130° ist daher auch für den nun als $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ anzusprechenden Transienten **4** anzunehmen.

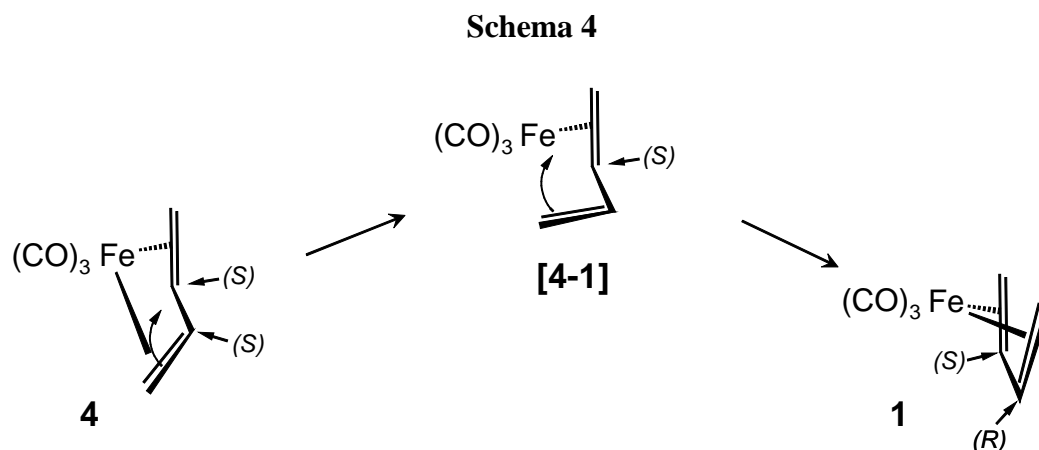
Für die Isomerisierung **4** \rightarrow **1** kommen zwei Wege in Betracht. Der in Schema 3 formulierte Reaktionsablauf lehnt sich an einen von Erker^[227] vorgeschlagenen Mechanismus zur $\eta^4\text{-}s\text{-trans} \rightarrow \eta^4\text{-}s\text{-cis}$ Umlagerung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexen mit einer Spezies mit η^2 -koordiniertem *s-trans*-1,3-Dien als Zwischenstufe an. Danach sollte sich durch Drehung um die zentrale Einfachbindung des Diens eine der beiden Vinylgruppen vom Metall entfernen, bis sie in der Zwischenstufe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**6**) vollständig vom Metall abgelöst ist. Die Drehung setzt sich dann weiter fort, bis diese Vinylgruppe schließlich mit ihrer Rückseite wieder an das Metall gebunden ist. Im Übergangszustand [**6-1**] stehen die beiden Vinylgruppen vermutlich orthogonal zueinander.

Durch Addition von Kohlenmonoxid an das nur in geringer stationärer Konzentration vorliegende Intermediat **6**, das auch als photolytisch aus **1** erzeugte Vorstufe von **4** in Frage kommt, lässt sich die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-butadien})$ (**2**) als Nebenprodukt zwanglos erklären. Eine analoge Umsetzung wurde auch für einen $\text{CpMo}(\text{NO})(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-dien})$ -Komplex beobachtet, der mit $\text{L} = \text{CO}$ oder PR_3 langsam zu Produkten des Typs $\text{CpMo}(\text{NO})(\eta^2\text{-1,3-dien})(\text{L})$ abreagiert.^[231]

Schema 3



Als Alternative zu dem obigen Vorschlag ist auch ein Reaktionsverlauf gemäß Schema 4 denkbar, der den Transienten **4** unmittelbar in **1** überführt, ohne dass die Zwischenstufe **6** beteiligt ist. In diesem Fall müsste sich der Torsionswinkel des Diens nicht vergrößern, wie in Schema 3 angenommen, sondern verkleinern. Zum besseren Verständnis sei darin erinnert, dass nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson* Modell der Metall-Olefin-Bindung das gefüllte Olefin(π)-Orbital die σ -Donorfunktion wahrnimmt. Die bindende Wechselwirkung mit einem leeren σ -Orbital des Metalls verschwindet, wenn das Metallatom in der Knotenebene des Olefin(π)-Orbitals liegt. Für die sich drehende Vinylgruppe sollte diese Situation in dem im Schema 4 dargestellten Übergangszustand **[4-1]** mit einem Torsionswinkel von etwa 90° erreicht sein. Bei weiterer Drehung kommt es wieder zu einer bindenden Wechselwirkung, wobei sich die Konfiguration des $=\text{CH}$ -Zentrums dieser Vinylgruppe umkehrt.



Wegen der zwischenzeitlichen Ablösung einer der beiden Vinylgruppen des 1,3-Diens vom Metall ist für beide Wege ist mit einer beträchtlichen Energiebarriere zu rechnen. Sie könnte in der gleichen Größenordnung liegen wie die von *Erker* gefundenen Daten für die η^4 -*s-trans* \rightarrow η^4 -*s-cis* Umlagerungen von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexen ($\Delta G^\ddagger = 76.2 - 95.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $t = -25$ bis 10.5°C).^[224,225]

Um dies experimentell zu verifizieren, wurde in einer Serie temperaturabhängiger Messungen die Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in einer thermostatisierten IR-Küvette durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion **4** \rightarrow **1** zeigt in der Tat eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Tabelle 1). Aus dem Arrhenius-Diagramm (Abbildung 8) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion **4** → **1** bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur [° C]	1/T [K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	ln (k/k ⁺)
24.6	3.358·10 ⁻³	76.4(±4.6)	4.336
25.5	3.348·10 ⁻³	76.9(±3.4)	4.343
30.3	3.295·10 ⁻³	129(±4)	4.860
46.0	3.133·10 ⁻³	556(±24)	6.321

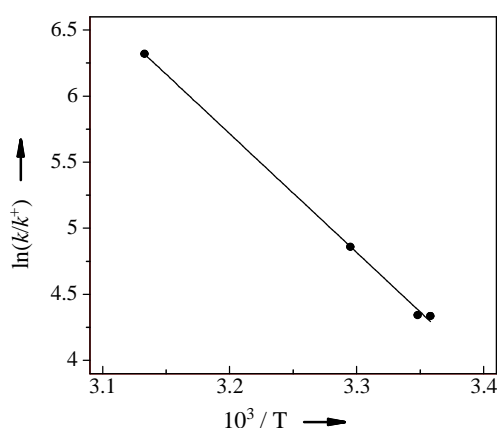
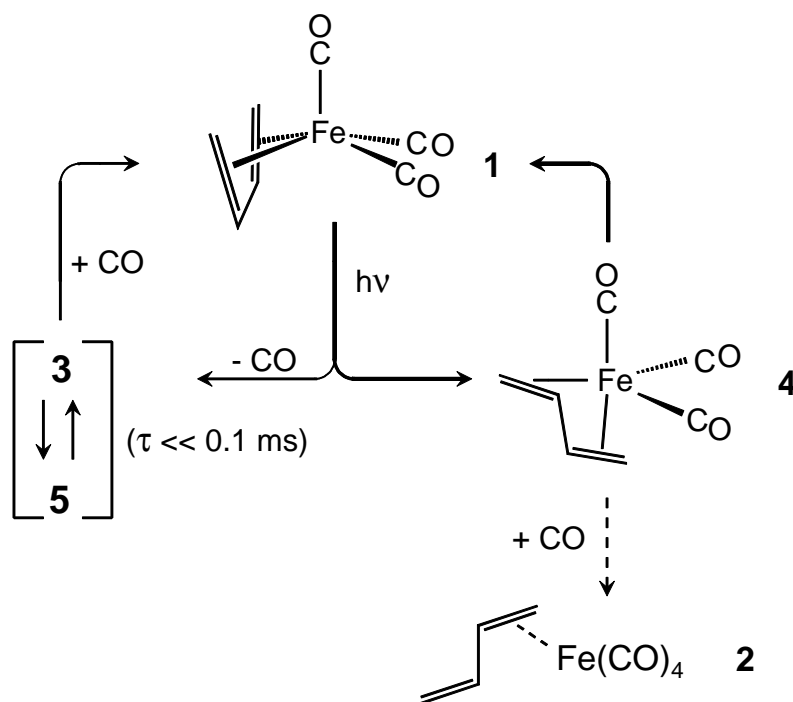


Abbildung 8: Arrhenius Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion **4** → **1** an Hand der Daten aus Tabelle 1 ($E_a = 74.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A = 9.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = E_a - RT = 72.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Auf Grund der Intensitätsverteilung der CO-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum von **4** (Abbildung 7A) ist eine *mer*-Geometrie für das Fe(CO)₃-Gerüst auszuschließen, wie sie in Komplexen des Typs Fe(CO)₃(η²-C=C)₂ anzutreffen ist. Dort ersetzen die beiden Olefin-Liganden zwei equatoriale CO-Gruppen des Fe(CO)₅,^[112,113,236] und die drei IR-aktiven CO-Streckschwingungen (2 A₁ und B₁ unter der Annahme von C_{2v}-Lokalsymmetrie) zeigen eine Intensitätsabstufung (m/st/sst)^[113], die von der für **4** beobachteten (0.293/0.210/0.496) drastisch abweicht. Dieses Muster (Abbildung 7A) ist hingegen plausibel für ein aus dem Fe(CO)₅ durch Substitution einer axialen und einer äquatorialen CO-Gruppe hervorgehendes *fac*-Fe(CO)₃-Gerüst. Als Beispiel können Komplexe des Typs Fe(CO)₃(η²-ethen)(PR₃) herangezogen werden, deren ν(CO) Intensitätsabstufung mit “sst/st/sst“ bzw. “st/st/sst“ angegeben wurde.^[237]

Dementsprechend wird für die Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) die im Schema 5 dargestellte Struktur mit einer (vermutlich etwas verzerrten) trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie vorgeschlagen. Dort sind auch die übrigen Befunde noch einmal zusammengefasst.

Schema 5



Zwecks Überprüfung der vorangehenden qualitativen Überlegungen haben sich die Herren *Dr. V. Bachler* und *Dr. G. Olbrich* dankenswerterweise bereitgefunden, Dichtefunktionalrechnungen zur Struktur des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) sowie zum Ablauf der Umlagerung $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{1}$ durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen zum $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-butadien})$ (**4**)

Zur Berechnung von Molekülstrukturen, Übergangszuständen und Kraftfeldern hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[238,239,240] auch bei Metallcarbonyl-Komplexen^[241,242,243,244,245,246] zu der meist verwendeten quantenmechanischen Rechenmethode entwickelt. Daher wurde sie auch von *Bachler* und *Olbrich* zur Geometrieoptimierung des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) und zur Untersuchung des Ablaufs der Isomerisierung **4** \rightarrow **1** verwendet.

Zunächst wurde das schon von *Bühl* und *Thiel* untersuchte $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-butadien})$ (**1**)^[243] erneut berechnet, und zwar auf dem gleichen theoretischen Niveau (BP86, die Details sind im Anhang 6.2 angegeben), jedoch ohne Vorgabe der C_s -Symmetrie. In Tabelle 2 sind die berechneten Winkel und Abstände sowie die Energie- und CO-Streckschwingungsdaten zusammengefasst. Die Molekülstruktur mit der gewählten Nummerierung der Atome ist in Abbildung 9 dargestellt.

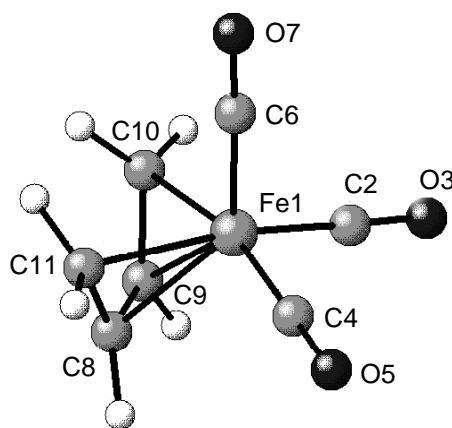


Abbildung 9: Berechnete Geometrie von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**). Die Numerierung der Atome ist so gewählt, dass C8 (*S*)-Konfiguration und C9 (*R*)-Konfiguration besitzen. Die berechneten Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Berechnete Winkel und Abstände sowie die Energie- und CO-Streckschwingungsdaten von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**1**, Abbildung 9), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-}trans\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**4**, Abbildung 11), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**6**, Abbildung 12).

	1	4	6
Torsionswinkel [°]			
C10-C9-C8-C11	0.0 (0.0) ^{a)}	129.0	-150.1
Winkel [°]			
C6-Fe1-C2	101.9 (102) ^{a)}	90.8	104.8
C6-Fe1-C4	101.9 (102) ^{a)}	123.0	101.3
C2-Fe1-C4	91.8 (93) ^{a)}	89.7	90.0
C11-C8-C9	117.4 (118) ^{a)}	117.9	115.6
C10-C9-C8	117.4 (118) ^{a)}	113.9	134.2
Abstände [Å]			
Fe1-C11	2.126 (2.14) ^a [2.128] ^{b)}	2.262	2.109
Fe1-C8	2.078 (2.06) ^a [2.079] ^{b)}	2.063	2.035
Fe1-C9	2.078 (2.06) ^a [2.079] ^{b)}	2.057	2.158
Fe1-C10	2.126 (2.14) ^a [2.128] ^{b)}	2.221	3.385
C11-C8	1.436 (1.46) ^a [1.435] ^{b)}	1.408	1.435
C8-C9	1.426 (1.45) ^a [1.426] ^{b)}	1.461	1.444
C9-C10	1.436(1.46) ^a [1.435] ^{b)}	1.407	1.358
Energie [a.u.]^{c)}			
mit ZPE Korrektur	-620.112344	-620.078767	-620.064996
	-620.000489	-619.968078	-619.956307
v(CO)-Daten (ber.)			
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	2044.0 [2044] ^{b)}	2023.6	2036.6
I [km·mol ⁻¹]	475.2 (0.248) ^{d)}	555.8 (0.280) ^{d)}	561.4 (0.278) ^{d)}
	1992.8 [1995] ^{b)}	1975.7	1987.0
	816.4 (0.426) ^{d)}	423.2 (0.213) ^{d)}	862.8 (0.427) ^{d)}
	1985.4 [1985] ^{b)}	1959.5	1980.7
	625.3 (0.326) ^{d)}	1009.0 (0.508) ^{d)}	596.3 (0.295) ^{d)}
v(CO)-Daten (exp.)^{e)}			
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	2054.8 (A')	2024	
I [km·mol ⁻¹]	277 (0.249) ^{d)}	(0.293) ^{d)}	
	1988.5 (A')	1962	
	463 (0.416) ^{d)}	(0.210) ^{d)}	
	1978.6 (A'')	1944	
	372 (0.335) ^{d)}	(0.496) ^{d)}	

^{a)} Daten aus der Röntgenstrukturanalyse.^[82]

^{b)} Daten aus der früheren DFT-Rechnung von Bühl und Thiel.^[243]

^{c)} 1 a.u. = 2626.3 kJ·mol⁻¹.

^{d)} Relative Intensität.

^{e)} Entnommen aus den in Abbildung 27D (**1**) und Abbildung 7A (**4**) gezeigten Spektren.

Die Ergebnisse beider Geometrieoptimierungen von **1** sind in guter Übereinstimmung und zeigen nur geringe Abweichungen zu den Befunden der Kristallstrukturanalyse. Auch die berechneten CO-Streckschwingungsdaten sind in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, und zwar sowohl hinsichtlich der Lage im IR-Spektrum, als auch in Bezug auf die relativen Intensitäten; lediglich bei den absoluten Intensitäten ist eine systematische Abweichung mit einem Faktor von 1.7 festzustellen.

In nächsten Schritt wurde nun eine Reihe von Teiloptimierungen zur Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) durchgeführt. Dazu wurde, ausgehend von der optimierten Struktur von **1**, der C10–C9–C8–C11 Torsionswinkel des 1,3-Butadiens in Schritten von 20° variiert, wobei die Vinyleinheit des 1,3-Butadiens mit den Kohlenstoffatomen C8–C11 am Metall gebunden blieb. Bei diesen Teiloptimierungen wurde der jeweils gewählte Torsionswinkel festgehalten, während alle übrigen Koordinaten bis zum Erreichen eines Energieminimums optimiert wurden. Das in Abbildung 10 dargestellte Diagramm zeigt die berechneten Energieinhalte von neun teiloptimierten Geometrien als Funktion dieses Torsionswinkels.

Im Bereich von 120° bis 140° ist ein Minimum deutlich zu erkennen. Ein weiteres, nur schwach ausgeprägtes Minimum deutet sich im Bereich von -160° bis $\pm 180^\circ$ an.

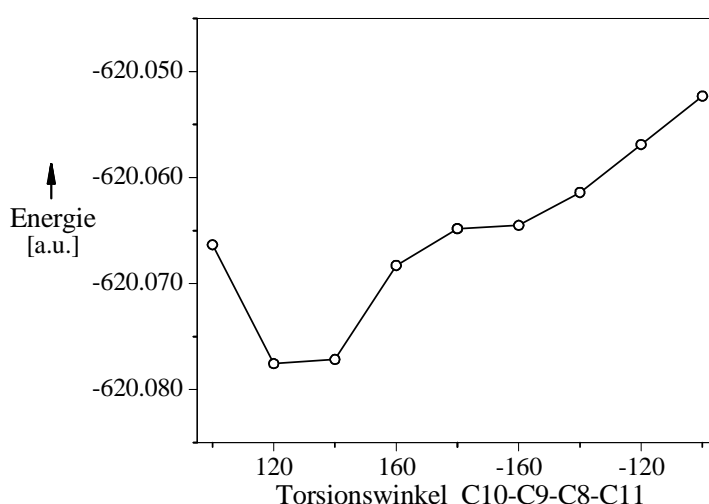


Abbildung 10 : Energien von neun teiloptimierten Geometrien von $\text{Fe}(\text{CO})_3(1,3\text{-bd})$ als Funktion des Torsionswinkels C10–C9–C8–C11.

Ausgehend von der teilotimierten Struktur mit einem Torsionswinkel C10–C9–C8–C11 von 140° wurde nun eine komplette Geometrieoptimierung durchgeführt, d. h. der zunächst festgehaltene Torsionswinkel wurde mit in die Optimierung eingeschlossen. Die in Abbildung 11 dargestellte Geometrie entspricht in allen wesentlichen Details der für den Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) vorgeschlagenen Struktur (siehe Schema 5).

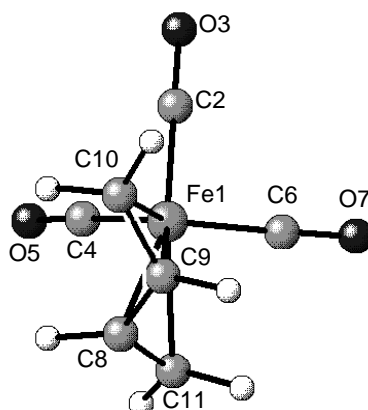


Abbildung 11: Optimierte Geometrie von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**). Die berechneten Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Man beachte, dass unter Beibehaltung der (*S*)-Konfiguration von C8 die Konfiguration von C9 von (*R*) nach (*S*) gewechselt hat.

Der berechnete C10–C9–C8–C11 Torsionswinkel von 129° (siehe Tabelle 2) ist mit den wenigen in der Literatur bekannten und durch Röntgenstrukturanalyse belegten $\eta^4\text{-}s\text{-trans}$ -Dien-Komplexen ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,4-diphenyl-1,3-butadien})$ (126.8° , 125.5°),^[226] $\text{CpMo}(\text{NO})(\eta^4\text{-}s\text{-trans-2,5-dimethyl-2,4-hexadien})$ (124.8°),^[229] $\text{Ru}(\eta^4\text{-}s\text{-trans-2,4-dimethyl-1,3-pentadien})(\text{acac})_2$ (122.6° ; acac = Acetylacetonat).^[234]) in sehr guter Übereinstimmung.

Das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gerüst der optimierten Struktur von **4** ist, wie in Schema 5 dargestellt, ein Ausschnitt aus der trigonal-bipyramidalen Struktur des $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Der Winkel zwischen den beiden äquatorialen CO-Gruppen (C6–Fe1–C4) beträgt 123° , während die axiale und die zwei äquatorialen CO-Gruppen jeweils einen Winkel von 90.8° (C6–Fe1–C2) und 89.7° (C2–Fe1–C4) einschließen (siehe Tabelle 2). In der leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Struktur von **4** (Abbildung 11) nimmt die C9–C10 Vinyleinheit eine äquatoriale und die C8–C11 Vinyleinheit des 1,3-Butadiens eine axiale Position ein.

Die im freien 1,3-Butadien in der *s-trans*-Konformation vorhandene Alternanz der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen (C=C 1.337 Å, C8–C9 1.483 Å)^[247] bleibt in **4** erhalten (C8=C11 1.408 Å, C8–C9 1.461 Å, C9=C10 1.407 Å), wenn auch weniger stark ausgeprägt. Im Gegensatz hierzu werden im Fe(CO)₃(η⁴-*s-cis*-1,3-bd) (**1**) in der experimentell bestimmten Struktur (C=C 1.46 Å, C–C 1.45 Å) und in der berechneten Geometrie (C=C 1.4636 Å, C–C 1.426 Å) nahezu gleiche C=C und C–C Abstände im koordinierten 1,3-Butadien gefunden. Dieser Trend kann, wie schon in einer früheren Studie erwähnt wurde,^[228] darauf zurückgeführt werden, dass bei **1** die Rückbindung vom Metall in das π₃* Orbital des 1,3-Butadiens stärker ist als bei **4**.

Dies ist auch die wesentliche Ursache dafür, dass **4** energetisch höher liegt (85.1 kJ·mol⁻¹) als **1** (Tabelle 2). Die Differenz ist deutlich kleiner als der in der Literatur^[228,248] berichtete Wert von 125.5 kJ·mol⁻¹, der auf der Basis einer Extended-Hückel Berechnung ermittelt wurde. Allerdings stimmt die optimierte Geometrie in dieser früheren Rechnung nur in groben Zügen mit der Struktur von **4** überein.

Ferner ist der Tabelle 2 zu entnehmen, dass das berechnete CO-Streckschwingungsmuster von **4** (2023.6/1975.7/1959.5 cm⁻¹) befriedigend mit dem beobachteten Transienten-Spektrum (2024/1962/1944 cm⁻¹; siehe auch Abbildung 7A) übereinstimmt. Besonders gut ist die Übereinstimmung in Bezug auf die relativen Intensitäten (berechnet 0.280/0.213/0.508, beobachtet 0.293/0.210/0.496).

Bei einer zweiten kompletten Geometrieoptimierung diene als Ausgangspunkt die teil-optimierte Struktur mit einem Torsionswinkel C10–C9–C8–C11 von -160° . Sie führte zu einer Struktur mit η^2 -koordiniertem 1,3-Butadien (Abbildung 12, Tabelle 2), die damit im wesentlichen der im Schema 3 vorgeschlagenen Zwischenstufe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**6**) entspricht.

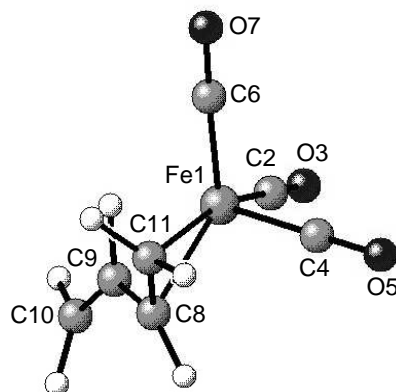


Abbildung 12 : Optimierte Geometrie von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**6**). Die berechneten Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

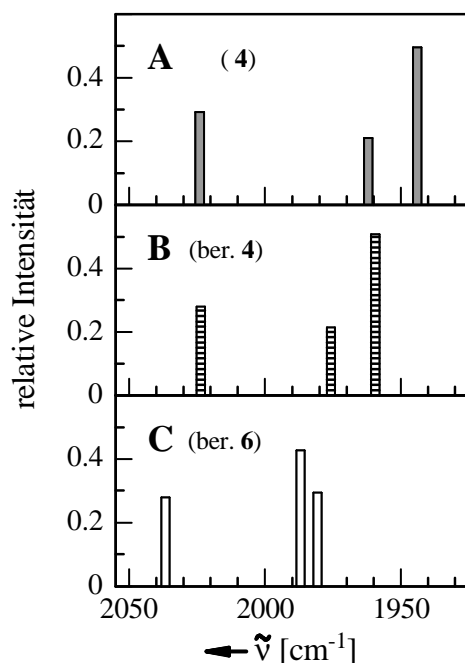


Abbildung 13: \Rightarrow (A) Schematische Darstellung des beobachteten $\nu(\text{CO})$ -Spektrums des Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) (siehe Abbildung 7). \Rightarrow (B) und \Rightarrow (C) Berechnete $\nu(\text{CO})$ -Muster von **4** und **6**.

Das berechnete $\nu(\text{CO})$ -Intensitätsmuster von **6** (0.278/0.427/0.295) unterscheidet sich klar von dem beobachteten und berechneten Spektrum des Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**), dessen Zuordnung damit erneut bekräftigt wird. Veranschaulicht wird dies durch die Gegenüberstellung in Abbildung 13.

Bei dem für **6** berechneten C10-C9-C8-C11 Torsionswinkel von -150.1° (siehe Tabelle 2) kommt das an C9 befindliche Wasserstoffatom dem Metall recht nahe (1.855 \AA). Dass gleichzeitig die C9-H Bindung mit 1.168 \AA relativ lang ist, spricht für eine stabilisierende agostische Wechselwirkung. Energetisch liegt **6** um $30.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**).

Der zwischen **4** und **6** liegende Übergangszustand [**4-6**] (ein Sattelpunkt 1. Ordnung, erkennbar am Auftreten einer Schwingungsmode mit einer imaginären Frequenz) wurde bei einem C10-C9-C8-C11 Torsionswinkel von 163.4° gefunden (siehe Tabelle 3). Die optimierte Geometrie ist in Abbildung 14 dargestellt. Hier ist das an C9 befindliche Wasserstoffatom vom Metall so weit entfernt (2.841 \AA), dass eine stabilisierende agostische Wechselwirkung nicht in Betracht kommt.

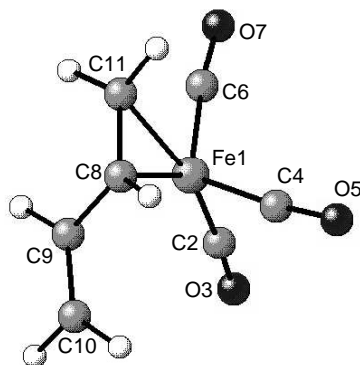


Abbildung 14: Optimierte Geometrie des Übergangszustands [**4-6**]. Die berechneten Abstände und Winkel sowie die Energie sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Energetisch liegt [**4-6**] nur wenig höher ($3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die Spezies **6** (siehe Abbildung 15). Letztere befindet sich demnach in einer sehr flachen Potentialmulde, so dass die Reaktion $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{4}$ kinetisch nicht gehemmt ist und **6** nicht als Transient in Erscheinung tritt. Wohl aber lässt die Bildung von Spuren des CO-Abfangproduktes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) (Abbildung 7C) indirekt auf die Existenz von **6** schließen (Schema 3).

Tabelle 3: Berechnete Winkel, Abstände und Energiedaten der Übergangszustände [4-1] (Abbildung 16, links), [4-6] (Abbildung 14) und [6-1] (Abbildung 16, rechts).

	[4-1]	[4-6]	[6-1]
Torsionswinkel [°] C10-C9-C8-C11	95.7	163.4	-84.7
Winkel [°] C6-Fe1-C2 C6-Fe1-C4 C2-Fe1-C4 C11-C8-C9 C10-C9-C8	90.8 91.0 120.8 121.4 127.9	94.8 117.5 90.7 116.9 124.7	110.4 96.4 89.6 121.0 123.5
Abstände [Å] Fe1-C11 Fe1-C8 Fe1-C9 Fe1-C10 C11-C8 C8-C9 C9-C10	2.072 2.107 3.011 3.274 1.422 1.497 1.345	2.155 2.038 2.416 3.158 1.418 1.470 1.364	2.035 2.050 2.926 4.213 1.436 1.505 1.346
Energie [a.u.]^{a)} mit ZPE Korrektur Imagin. Freq. [cm ⁻¹]	-620.053164 -619.944254 87.1-i	-620.064249 -619.954949 70.7-i	-620.046217 -619.938533 181.1-i

^{a)} 1 a.u. = 2626.4 kJ·mol⁻¹.

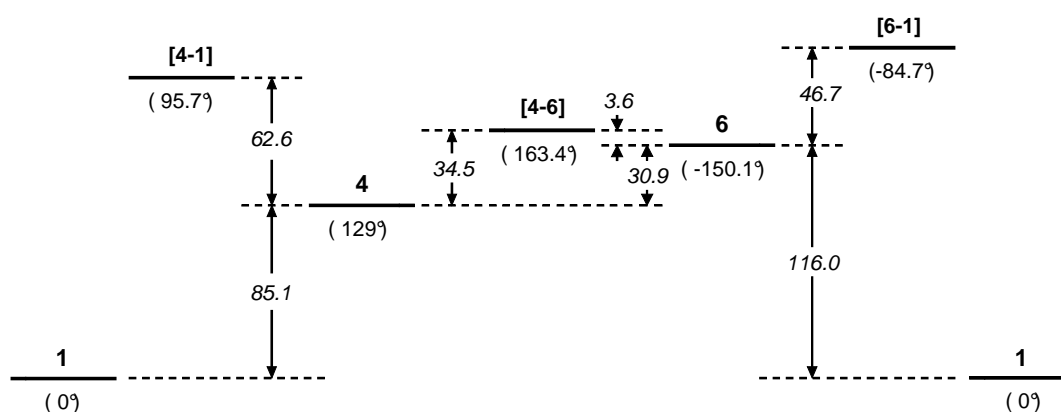


Abbildung 15: Energien [kJ·mol⁻¹] des Transienten Fe(CO)₃(η⁴-*s-trans*-1,3-bd) (**4**), der Spezies und Fe(CO)₃(η²-1,3-bd) (**6**) sowie der Übergangszustände [4-1], [4-6] und [6-1] relativ zu Fe(CO)₃(η⁴-*s-cis*-1,3-bd) (**1**). Die C10-C9-C8-C11 Torsionswinkel sind in Klammern angegeben.

Abschließend wird nun die Rückbildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) durch Umlagerung des photogenerierten Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) behandelt, für die zwei unterschiedliche Reaktionswege zu diskutieren sind. Während nach Schema 3 die Spezies **6** als Zwischenstufe beteiligt ist, wird gemäß Schema 4 durch Verkleinerung des C10–C9–C8–C11 Torsionswinkels **4** unmittelbar in **1** überführt.

Die durch DFT-Rechnungen für die zwischen **6** und **1** bzw. **4** und **1** liegenden Übergangszustände **[6-1]** und **[4-1]** (Abbildung 16) ermittelten Torsionswinkel (Tabelle 3) betragen -84.7° und 95.7° , d. h. die beiden Vineinheiten des 1,3-Butadiens sind tatsächlich, wie schon bei der qualitativen Diskussion vermutet, nahezu orthogonal zueinander angeordnet.

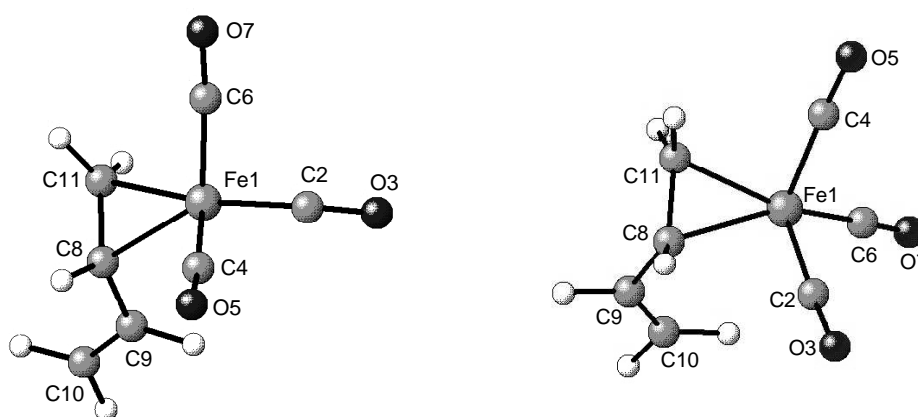


Abbildung 16: Optimierte Geometrien der Übergangszustände **[6-1]** (linkes Bild) und **[4-1]** (rechtes Bild). Die berechneten Abstände und Winkel sowie die Energien sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die für **[4-1]** berechnete Energie (Tabelle 3) liegt $62.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über der des Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**), die für **[6-1]** berechnete Differenz beträgt $77.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abbildung 15). Demnach könnte die direkte Umwandlung $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{1}$ gegenüber der zweistufigen Sequenz $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{1}$ leicht bevorzugt sein. Die in jedem Fall recht gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Aktivierungsbarriere ($E_a = 74.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 72.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Abbildung 8) bekräftigt noch einmal die Richtigkeit der Identifizierung des Transienten **4** als $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$.

3.1.3 Blitzlichtphotolyse von ^{13}CO -markiertem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$

Die CO-Streckschwingungen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) erscheinen deutlich langwelliger als die Frequenzen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**). Darin spiegelt sich das schon erwähnte geringere Akzeptorvermögens des π_3^* -Orbitals des 1,3-Butadiens in der *s-trans*-Konformation wider, denn als dessen Folge wird die Metall($d\pi$) \rightarrow CO(π^*) Rückbindung verstärkt und die CO-Kraftkonstanten erniedrigt.

Als Basis für einen detaillierteren Vergleich, der auch die Stammverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[38] einschließt, soll nun das Spektrum von **4** im Rahmen der Näherung des energie-faktorierten CO-Kraftfeldes (siehe Anhang 6.1) analysiert und die CO-Kraft- und Wechselwirkungskonstanten ermittelt werden. Die sich aus der DFT-Rechnung ergebende Geometrie von **4** (Abbildung 11) mit zwei nahezu gleichen Winkeln zwischen der axialen CO-Gruppe und den beiden äquatorialen CO-Gruppen (Tabelle 2) legt es nahe, die Analyse unter der vereinfachenden Annahme von lokaler C_s -Symmetrie für das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gerüst durchzuführen. Unter dieser Voraussetzung sind für das CO-Kraftfeld insgesamt vier Parameter anzusetzen, und zwar zwei Kraftkonstanten sowie zwei Wechselwirkungskonstanten. Dies gilt auch für **1**, das ohnehin C_s -Symmetrie besitzt. Damit sind in beiden Fällen über die zur Verfügung stehenden drei CO-Streckschwingungsfrequenzen hinaus weitere Daten aus ^{13}CO markierten Proben erforderlich.

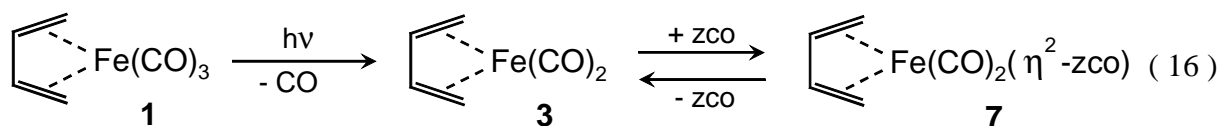
Dazu wird zunächst ^{13}CO -markiertes **1** präpariert, aus dem dann durch Blitzlichtphotolyse ^{13}CO -markiertes **4** erzeugt wird.

3.1.3.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1-I**)^[249]

Proben von **1** mit statistisch verteilter ^{13}CO -Anreicherung, wie sie durch photoinduzierten CO/ ^{13}CO Austausch erzeugt werden,^[111] können neben dem unmarkierten und dem dreifach markierten Molekül zwei Stereoisotopomere mit je einer ^{13}CO -Gruppe sowie zwei Stereoisotopomere mit je zwei ^{13}CO -Gruppen enthalten. Dies macht die Spektren unübersichtlich und erschwert die Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Banden. Um dieses Problem zu umgehen, ist eine möglichst selektive Markierung mit nur einer ^{13}CO -Gruppe anzustreben. Dazu wird eine CO-Gruppe der unmarkierten Muttersubstanz durch einen nur schwach gebundenen Platzhalterliganden photosubstituiert und dieser dann in einer Dunkelreaktion unter thermisch milden Be-

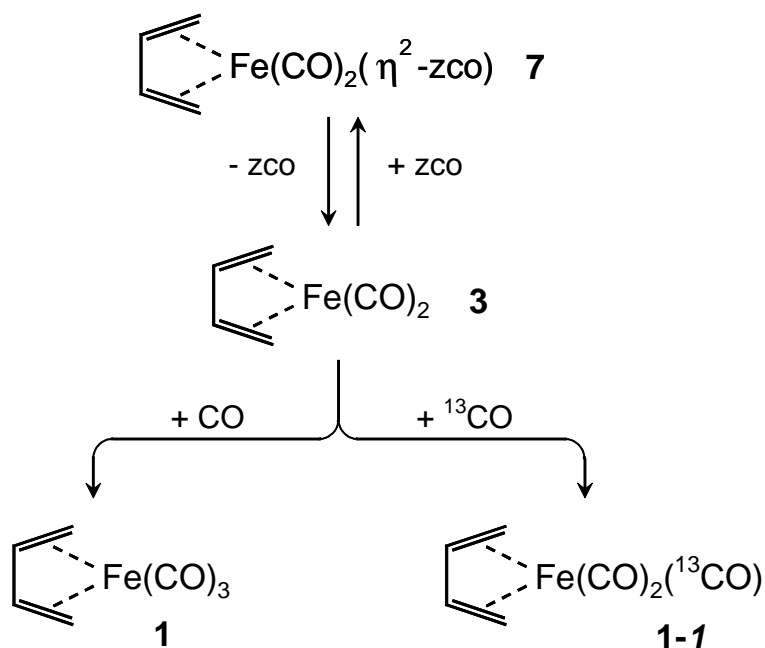
dingungen durch ^{13}CO verdrängt. Als Beispiel für die erfolgreiche Anwendung dieser Strategie ist die Synthese von $\text{Cr}(\text{CO})_5(^{13}\text{CO})$ zu nennen.^[250] Dabei wurde als Platzhalterligand das (Z)-Cycloocten (zco) verwendet, das nun in dieser Funktion auch hier zum Einsatz kommt.

Die kontinuierliche Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**1**) in gekühltem ($-30\text{ }^\circ\text{C}$), mit überschüssigem (Z)-Cycloocten (zco) versetztem *n*-Pentan liefert als Hauptprodukt das aus orientierenden Versuchen im Arbeitskreis^[212] schon bekannte $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}1,3\text{-}bd)(\eta^2\text{-}zco)$ (**7**), Gl. (16). Dieses gibt sich in den Reaktionsgemischen IR-spektroskopisch durch zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei $2004 (\pm 0.5)$ und $1949 (\pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Als Nebenreaktion wird IR-spektroskopisch auch die Substitution des 1,3-Butadiens durch das (Z)-Cycloocten unter Bildung der bekannten Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-}zco)_2$ ^[112] und $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-}zco)$ ^[251] beobachtet.



Nach Reinigung durch Säulenchromatographie und Entfernung von restlichem **1** durch Sublimation ist **7** durch Umkristallisation in reiner Form erhältlich. Die Zusammensetzung ist durch das im Massenspektrum beobachtete Molekülion $m/z = 276$ belegt. Die Substanz ist in fester Form gut zu handhaben, in Lösung hingegen nur wenige Minuten haltbar. Sie zersetzt sich unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**1**) und Abscheiden eines nicht identifizierten Niederschlages. Dies lässt sich dadurch unterdrücken, dass dem Lösungsmittel etwas (Z)-Cycloocten (ca. 1 % ist ausreichend) zugesetzt wird. Daraus ist zu schließen, dass die Zersetzung über ein vorgelagertes Gleichgewicht unter Beteiligung des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**3**) abläuft. Wegen der Empfindlichkeit von **7** bei Raumtemperatur und seiner geringen Löslichkeit in gekühltem Lösungsmittel gelang es nicht, ein für eine verlässliche Signalerkennung hinreichend intensives ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen.

Von Kohlenmonoxid wird das Dicarbonylfragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**3**) bei Raumtemperatur rasch und quantitativ unter Rückbildung von **1** abgefangen. Die analoge Reaktion mit ^{13}CO liefert die Zielsubstanz $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-}s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-}bd)$ (**1-I**)^[249] in guter Ausbeute, Schema 6.

Schema 6^[252]

Dazu wird der Komplex **7** zunächst bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre in n-Pentan suspendiert. Nach Einfrieren der Suspension wird das Argon abgepumpt, überschüssiges ^{13}CO eingelassen und dann die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Umsetzung IR-spektroskopisch verfolgt wird. Die massenspektroskopische Analyse des isolierten Produkts ergab 91.5% monomarkiertes $\text{Fe(CO)}_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1-I**) sowie 4.7 % unmarkiertes **1** und 3.8 % zweifach markiertes $\text{Fe(CO)}(^{13}\text{CO})_2(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1-2**). Die beiden letzteren Anteile sind auch im IR-Spektrum dieser Probe (Abbildung 17B) schwach erkennbar.

Das in CDCl_3 bei Raumtemperatur aufgenommene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **1-I** zeigt insgesamt drei Signale. Zwei davon entsprechen den terminalen (40.5 ppm) und den inneren (85.2 ppm) C-Atomen des 1,3-Butadiens.^[253] Das dritte (211.5 ppm) ist den drei CO-Gruppen zuzuordnen, deren rasche Fluktuation zur Koaleszenz der Linien für die apikale und die basalen CO-Gruppen führt.^[253] Im Vergleich zu **1** erfährt das letztere Signal durch die gezielte Einführung von ^{13}CO eine entsprechend hohe Verstärkung.

In Abbildung 17 sind die CO-Streckschwingungsspektren des unmarkierten $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) und des einfach markierten $\text{Fe(CO)}_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1-I**) einander gegenüber gestellt.

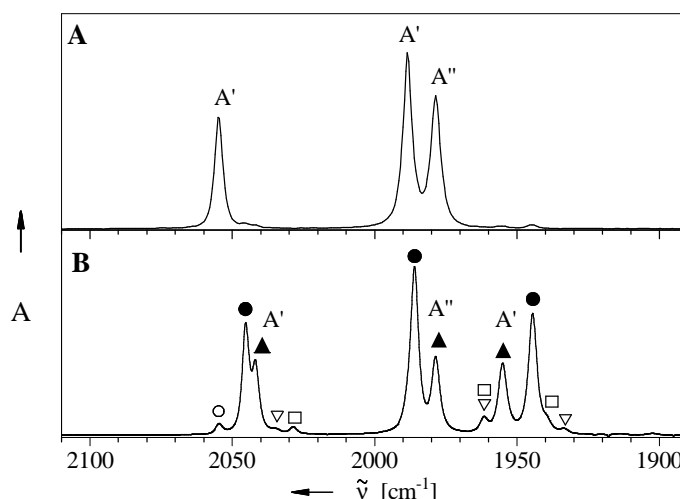
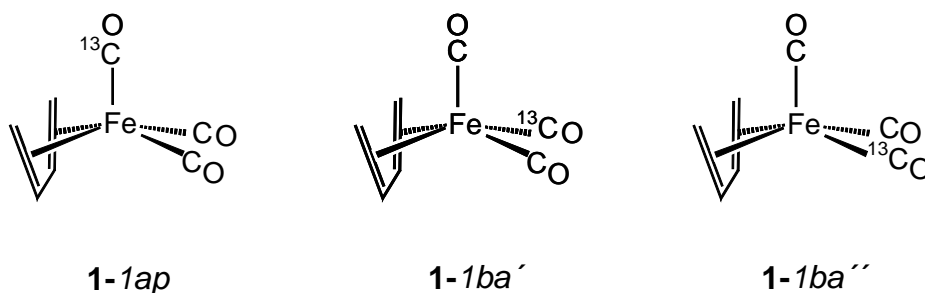


Abbildung 17: \Rightarrow (A) $\nu(\text{CO})$ Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) in Cyclohexan ($2054.8/1988.5/1978.6 \text{ cm}^{-1}$) \Rightarrow (B) $\nu(\text{CO})$ Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1-I**) mit den zwei Dreibandmustern von **1-Iba** (●; $2045.3/1986.0/1944.5 \text{ cm}^{-1}$) und **1-Iap** (▲; $2041.3/1978.6/1955.1 \text{ cm}^{-1}$). Die schwachen Banden sind dem in geringerer Menge anwesenden unmarkierten **1** (○) sowie den zweifach markierten Isotopomeren **1-2ba,ba** (▽) und **1-2ap,ba** (□) zuzuordnen.

Die monomarkierte Verbindung **1-I** kann die ^{13}CO -Gruppe entweder in der apikalen Position (**1-Iap**) oder in einer der beiden äquivalenten basalen Positionen tragen (**1-Iba**). Dementsprechend zeigt das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von **1-I** zwei 3-Banden-Muster, von denen das intensivere (●) den identischen Spektren der beiden Enantioisotopomeren **1-Iba'** und **1-Iba''** zuzuordnen ist.



Die Einführung einer ^{13}CO -Gruppe in die apikale Position von **1** läßt die C_s -Symmetrie unverändert. Dementsprechend erfahren von den drei CO-Streckschwingungen (2 A', A'') nur die beiden ersteren eine langwellige Isotopenverschiebung, während die Position der Gegentakt-Streckschwingung der beiden basalen CO-Gruppen (A'') unverändert bleibt. Die in den Spektren von **1** und **1-Iap** bei exakt derselben Wellenzahl (1978.6 cm^{-1}) erscheinende Bande ist damit eindeutig als CO-Streckschwingung der Rasse A'' identifiziert.

Die an Hand der unterschiedlichen Intensitäten getroffene Zuordnung der Banden von **1-Iap** (▲) und **1-Iba** (●) in Abbildung 17B lässt sich mit Hilfe der Produktregel^[16] von *Teller-Redlich*, Gl. (17), zusätzlich überprüfen.

$$\prod (\tilde{\nu}^* / \tilde{\nu}) = (\mu / \mu^*)^{\frac{n}{2}} \quad (17)$$

In dieser Gleichung stehen μ und μ^* für die reduzierten Massen von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Bei $\tilde{\nu}^*$ handelt es sich um die $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen eines mit n ^{13}CO -Gruppen markierten Komplexes, während $\tilde{\nu}$ die Daten der unmarkierten Stammverbindung bezeichnet. Für Stereoisotopomere mit der gleichen Anzahl von ^{13}CO -Gruppen ist demnach das gleiche Produktverhältnis zu erwarten. Für **1-Iap** und **1-Iba** wurden in der Tat nahezu identische Werte gefunden (0.9768 und 0.9770), die allerdings von dem aus den reduzierten Massen berechneten Zahlenwert $0.95591^{1/2} = 0.97771$ (siehe Anhang 6.1.1) etwas abweichen.

Mit den insgesamt acht unabhängigen Wellenzahlen aus den Spektren von **1** und **1-I** (Abbildung 17) ist das Gleichungssystem zur Bestimmung der vier CO-Kraftfeldparameter (Abbildung 18) mehrfach überbestimmt. Bei der Berechnung (siehe Anhang 6.1.1) wurde der schon von *Bor*^[38] für das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eingeführte "praktische" Zahlenwert von 0.9772 für $(\mu/\mu^*)^{1/2}$ verwendet. Durch die so erhaltenen Ergebnisse (Abbildung 18) werden ältere Daten aus der Literatur ($k_{\text{ba}} = 1624.1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $k_{\text{ap}} = 1638.9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $k_{\text{ba,ba}} = 41.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $k_{\text{ba,ap}} = 36.9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$),^[111] die auf Spektren von partiell mit ^{13}CO angereicherten Proben basieren, im wesentlichen bestätigt.

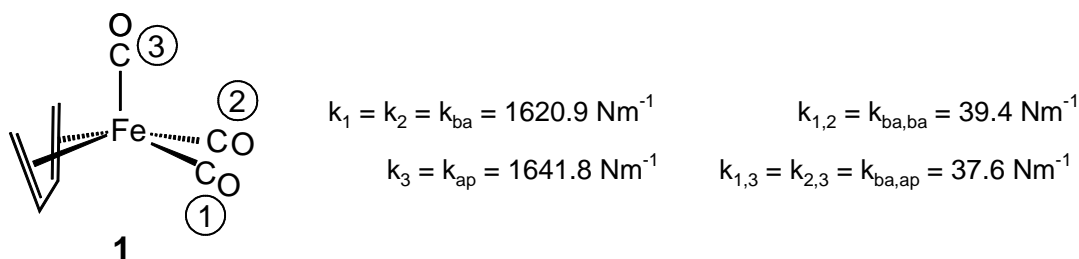


Abbildung 18: CO-Kraftfeldparameter von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**) mit Nummerierung der CO-Gruppen.

Tabelle 4: CO-Streckschwingungsdaten und zugehörige Normalkoordinaten von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**) sowie der ^{13}CO -markierten Derivate $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1-1ap** und **1-1ba**).

	exp. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (rel. Intensitäten) ^{a)}	ber. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^{b)} (rel. Intensitäten) ^{c)}	CO-Normalkoordinaten
1 (C_s)			$\text{Q}_k^{\text{d)}$
(A')	2054.8 (0.248)	2054.5 (0.227)	$0.5413(r_1+r_2)+0.6434r_3$
(A')	1988.5 (0.419)	1988.3 (0.423)	$0.4550(r_1+r_2)-0.7655r_3$
(A'')	1978.6 (0.333)	1978.6 (0.351)	$0.7071(r_1-r_2)$
1-1ap (C_s)			$*\text{Q}_k^{\text{d)}$
(A')	2041.3 (0.103)	2041.6 (0.082)	$0.6452(r_1+r_2)+0.4093*r_3$
(A'')	1978.6 (0.112)	1978.6 (0.117)	$0.7071(r_1-r_2)$
(A')	1955.1 (0.130)	1955.3 (0.135)	$0.2894(r_1+r_2)-0.9124*r_3$
1-1ba (C_1) ^{e)}			$*\text{Q}_k^{\text{d,e)}$
	2045.3 (0.143)	2045.4 (2×0.077)	$0.3485*r_1+0.5910r_2+0.7275r_3$
	1986.0 (0.296)	1985.9 (2×0.136)	$-0.1029*r_1-0.7473r_2+0.6564r_3$
	1944.5 (0.215)	1944.5 (2×0.120)	$0.9316*r_1-0.3036r_2-0.1996r_3$

^{a)}Normierte, mit GRAMS-Software^[254] ermittelte Bandenflächen. ^{b)}Berechnet (siehe Anhang 6.1.1) mit den CO-Kraftfeldparametern aus Abbildung 18. ^{c)}Berechnet (siehe Anhang 6.1.2) an Hand der CO-Normalkoordinaten und den aus der Röntgenstrukturanalyse^[82] bekannten OC–Fe–CO Bindungswinkeln. ^{d)}Die Nummerierung der inneren Koordinaten r_i entspricht der Numerierung der CO-Gruppen in Abbildung 18. ^{e)}Diese Normalkoordinaten gelten für ^{13}CO in Position 1.

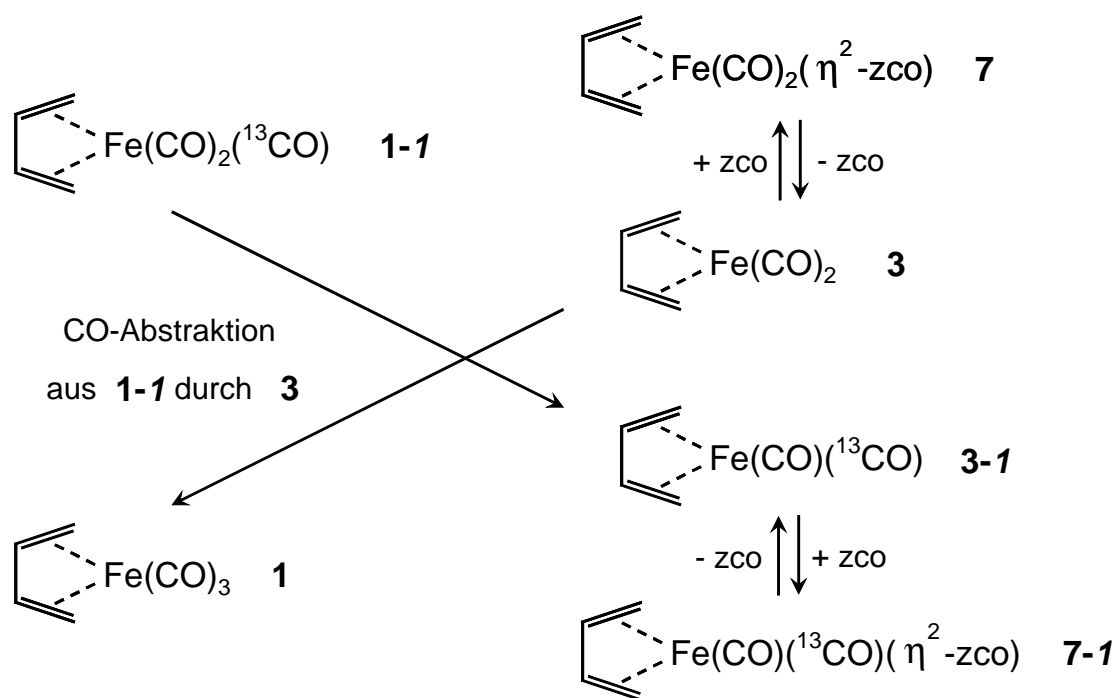
Die CO-Kraftfeldparameter aus Abbildung 18 geben die $\nu(\text{CO})$ -Spektren von **1** sowie der zwei Isotopomeren **1-1ap** und **1-1ba** sehr gut wieder, wie die Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Frequenzdaten in Tabelle 4 zeigt. Dort sind auch die $\nu(\text{CO})$ -Normalkoordinaten zusammengefasst. Die daraus berechneten relativen Intensitäten (siehe Anhang 6.1.2) stimmen ebenfalls gut mit den Messdaten überein.

3.1.3.2 Unerwartete Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-butadien})(\eta^2\text{-(Z)-cyclo-octen})$ (**7-I**)^[249]

Bei einem Ansatz zur Synthese von **1-I** gemäß Schema 6 wurde versehentlich das ^{13}CO im Verhältnis zum Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) im Unterschuss eingesetzt. Infrarotspektroskopisch war zu beobachten, dass die Umsetzung zunächst in gewohnter Weise unter Bildung von **1-I** anlief. Im weiteren Verlauf erschienen dann zusätzliche CO-Streckschwingungsbanden, die auf die gleichzeitige Bildung von unmarkierten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**) sowie eines weiteren Produktes hinwiesen. Die massenspektrometrische Analyse des nach dem Absublimieren von **1** und **1-I** verbleibenden Rückstandes ergab, dass es

sich um eine Mischung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) und $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7-I**) im Verhältnis 2 : 1 handelte. Ein Vorschlag zum Ablauf dieses unerwarteten $^{13}\text{CO}/\text{CO}$ -Austausches zwischen bereits gebildetem **1-I** und noch vorhandenem **7** ist in Schema 7 dargestellt.

Schema 7^[252]



Nachdem das (im Unterschuß zugesetzte) ^{13}CO verbraucht ist und nicht mehr als Abfangreagenz für das aus **7** gebildete Fragment **3** zur Verfügung steht, kann dieses mit dem bereits entstandenen **1-I** unter CO-Abstraktion reagieren. Es wird dadurch in **1** überführt, und das gleichzeitig gebildete Fragment **3-I** liefert unter Aufnahme des zuvor freigesetzten (Z)-Cyclooctens den ^{13}CO -markierten Komplex **7-I**.

Wie schon im Fall von **7** waren auch in dem bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des 1:2-Gemisches von **7-I** und **7** die Signale der organischen Liganden nicht eindeutig lokalisierbar. Im Carbonylbereich hingegen gibt sich das eine ^{13}CO -Gruppe enthaltende **7-I** durch zwei starke Linien von gleicher Intensität bei 213.7 ppm und 225.9 ppm zu erkennen. Demnach handelt es sich bei **7-I** um eine Mischung von 2 Stereoisotopomeren, d. h. die zwei CO-Gruppen von **7** befinden sich in chemisch nicht äquivalenten Positionen. Daher kann eine Struktur mit C_s -Symmetrie, bei welcher der Olefinligand in der von **1** abgeleiteten quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie die apikale Position einnimmt, ausge-

geschlossen werden. Statt dessen wird die in Abbildung 19 gezeigte Anordnung der Liganden vorgeschlagen.

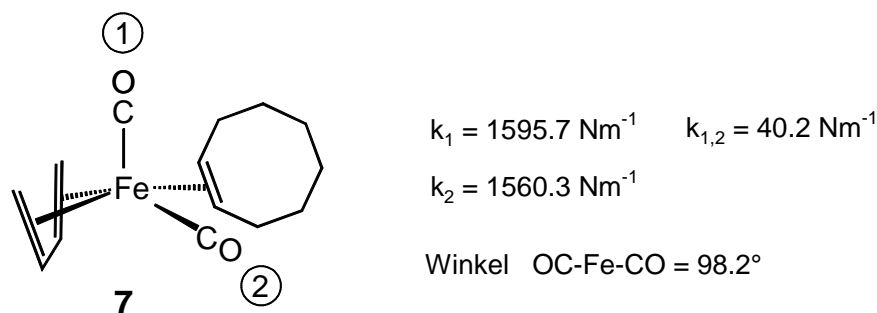


Abbildung 19: Strukturvorschlag und CO-Kraftfeldparameter für $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**).

Aus dem IR-Spektrum der ^{13}CO -angereicherten Probe standen neben den Wellenzahlen der zwei starken $\nu(\text{CO})$ -Banden von **7** (2003.6 und 1948.8 cm^{-1}) die Daten von vier weiteren Banden mit nahezu gleicher Intensität zur Verfügung. Diese wurden unter Anwendung der Produktregel von *Teller-Redlich* (Gl. 17) paarweise ($1980.90/1925.8$ und $1996.0/1912.3 \text{ cm}^{-1}$) den als **7-I'** und **7-I''** bezeichneten Stereoisotopomeren zugeordnet. Auf der Basis dieser insgesamt sechs Frequenzdaten wurden die drei in Abbildung 19 angegebenen CO-Kraftfeldparameter (k_1 , k_2 , $k_{1,2}$) berechnet.

Tabelle 5: CO-Streckschwingungsdaten und zugehörige Normalkoordinaten von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) sowie der ^{13}CO -markierten Derivate $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7-I'**) und (**7-I''**).

	exp. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ (I (rel. Intensitäten) ^{a)}	ber. $\nu(\text{CO})$ -Daten ^{b)} $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	CO-Normalkoordinaten ^{c)} Q_k bzw. $*Q_k$
7	2003.6 (0.435) 1948.8 (0.565)	2003.8 1948.7	$-0.8376r_1 - 0.5463r_2$ $0.5463r_1 - 0.8376r_2$
7-I' (7-Iap)	1980.9 1925.8	1981.1 1926.1	$0.5382*r_1 + 0.8428r_2$ $0.8428*r_1 - 0.5382r_2$
7-I'' (7-Iba)	1996.0 1912.3 ⁾	1995.6 1912.1	$-0.9493r_1 - 0.3142*r_2$ $0.3142r_1 - 0.9493*r_2$

^{a)} Normierte, mit GRAMS-Software^[254] aus dem Mittelwert von sechs Spektren ermittelte Bandenflächen.

^{b)} Berechnet (siehe Anhang 6.1.1) mit den CO-Kraftfeldparametern aus Abbildung 19. ^{c)} Die Nummerierung der inneren Koordinaten r_i entspricht der Nummerierung der CO-Gruppen in Abbildung 19. Bei der Berechnung wurde der "praktische" Zahlenwert von 0.9772 für $(\mu^*/\mu)^{1/2}$ verwendet.^[38]

Sämtliche Daten sind in der Tabelle 5 noch einmal zusammengefasst. Aus den relativen Intensitäten der zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden von **7** (Mittelwerte aus sechs Spektren) in Verbindung mit den CO-Normalkoordinaten ergibt sich (siehe Anhang 6.1.2) der in der in Abbildung 19 angegebene Winkel von 98.2° zwischen den beiden CO-Gruppen, der nur unwesentlich von dem entsprechenden Winkel in der Struktur von **1** (102° ; ^[82] siehe auch Tabelle 2) abweicht. In Analogie zu **1** wird die größere Kraftkonstante (k_1) der CO-Gruppe in apikaler Position zugeschrieben. Die deutliche Abnahme beider Kraftkonstanten beim Wechsel von **1** (Abbildung 18) nach **7** spiegelt die geringere π -Akzeptorqualität des Olefins im Vergleich mit Kohlenmonoxid wider.

3.1.3.3 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1-I**)

Auf Grund der bei der Blitzlichtphotolyse der unmarkierten Stammverbindung **1** (Abschnitte 3.1.1 und 3.1.2) gemachten Erfahrungen wurde auch mit **1-I** in CO-gesättigter Lösung gearbeitet. Das im oberen Teil von Abbildung 20 dargestellte $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum gibt die Situation 0.1 ms nach dem Photolyseblitz wieder.

Es zeigt neben den starken Ausbleichbanden von **1-I** ($2048/2044/1986/1954/1944\text{ cm}^{-1}$) ein intensives, schattiert dargestelltes Bandenmuster, das dem ^{13}CO -markierten Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4-I**) zuzuschreiben ist. Die Kinetik seines Verschwindens und der damit einhergehenden Verminderung der Ausbleichbanden von **1-I** ($k = 82.2 \pm 7.9\text{ s}^{-1}$) ist erwartungsgemäß in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Reaktion **4** \rightarrow **1** ($76.9 \pm 3.4\text{ s}^{-1}$; siehe Tabelle 1).

Eine weitere Produktbande bei 2058 cm^{-1} wird dem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) zugeordnet. Dieses entsteht durch photolytische ^{13}CO -Abspaltung aus **1-I** und anschließendes Abfangen des dabei gebildeten Dicarbonylfragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**) durch das in der Lösung befindliche CO (Schema 8). Da dieser Prozess nach wenigen Mikrosekunden beendet ist (siehe Abbildung 6B), entzieht sich **3** in dem hier beschriebenen Experiment ($10\text{ }\mu\text{s}$ pro Messpunkt bei 20 ms Gesamtmesszeit) der Detektion.

Die analoge Abspaltung von CO aus **1-I** hinterlässt naturgemäß keine bleibenden spektralen Veränderungen, weil das dabei gebildete Fragment $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**3-I**) in der CO-gesättigten Lösung unter Rückbildung des Ausgangsmaterials **1-I** abreagiert (Schema 8).

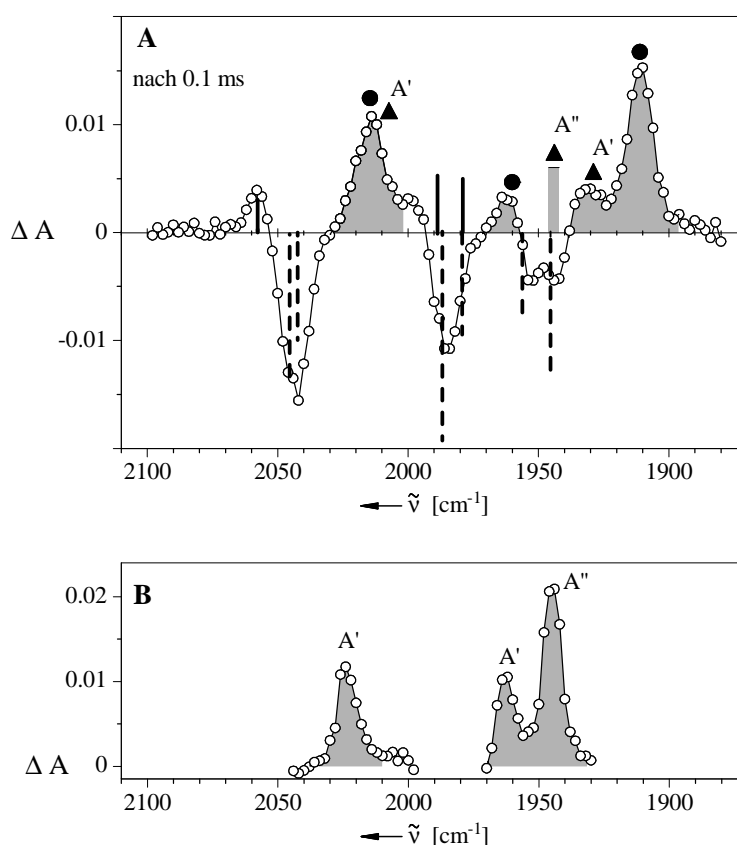
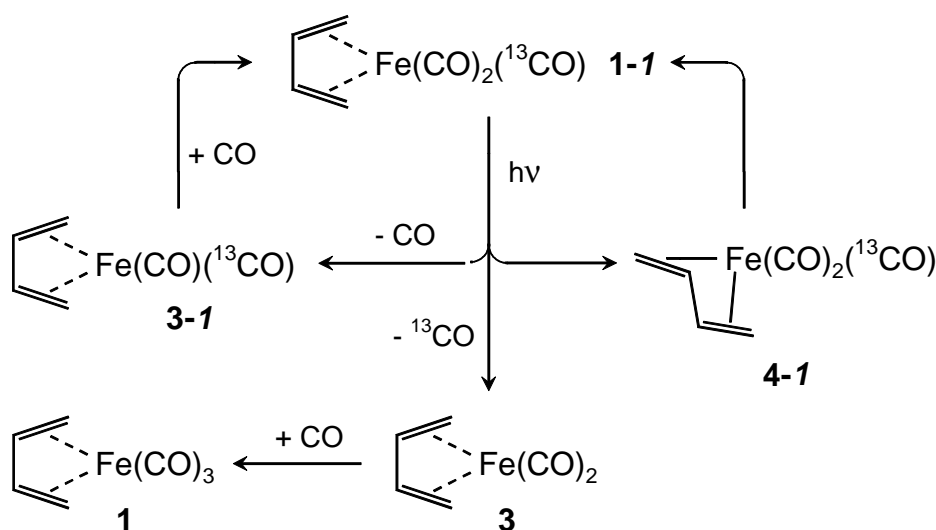
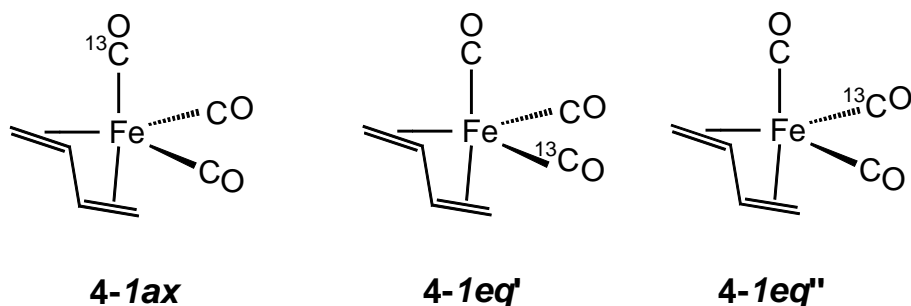
Schema 8^[252]

Abbildung 20: \Rightarrow (A) Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe(CO)}_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1-I**) in CO-gesättigtem Methylcyclohexan bei 25 °C. Nach 0.1 ms (bei 20 ms Gesamtmeszeit) aufgenommenes IR-Differenzspektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit Produktbanden bei 2058 cm^{-1} (**1**) und 2014/1962/1930/1910 cm^{-1} (schattierte Fläche, Transient **4-I**, Zuordnung siehe Text) sowie den Ausbleichbanden von **1-I** bei 2048/2044/1986/1954/1944 cm^{-1} . Zur Verdeutlichung von Überlappungseffekten sind die Bandenmuster von **1** (—) und **1-I** (-----) in schematischer Form eingefügt. \Rightarrow (B) Aus Abbildung 7A entnommene $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden von $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) (C_s -Lokalsymmetrie: 2 A' , A'').

Die beiden langwelligen $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1** (1988.5 und 1978.6 cm^{-1} ; Tabelle 4) sind in der Abbildung 20A deshalb nicht sichtbar, weil sie mit den in diesem Bereich erscheinenden Ausbleichbanden von **1-I** überlappen. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 20A die Bandenmuster von **1** und **1-I** (siehe Abbildung 17) in schematischer Form eingefügt.

Man erkennt außerdem, dass die längstwellige Ausbleichbande von **1-I** bei 1944 cm^{-1} eine deutlich geringere Intensität aufweist, als auf Grund des Spektrums dieser Verbindung zu erwarten ist. Als Erklärung für diesen Effekt ist anzunehmen, dass **4-I** an dieser Stelle eine (durch einen schattierten Balken dargestellte) Absorptionsbande besitzt. Damit sind insgesamt fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden von **4-I** lokalisiert.

Wie eingangs erwähnt, soll das CO-Kraftfeld von **4** unter der Annahme von lokaler C_s -Symmetrie behandelt werden. Dies bedeutet, dass von den drei Stereoisotopomeren des monomarkierten **4-I** (**4-1ax**, **4-1eq'** und **4-1eq''**) die beiden letzteren spektral praktisch nicht unterscheidbar sein sollten.



Die C_s -Lokalsymmetrie von **4** wird durch die Einführung einer ^{13}CO -Gruppe in die axiale Position (**4-1ax**) nicht verändert. In beiden Fällen gehören daher zwei CO-Streckschwingungen der Rasse A' und die dritte der Rasse A'' an. Bei der letzteren handelt es sich um die Gegentaktschwingung der beiden äquatorialen CO-Gruppen, die durch die Einführung von ^{13}CO in die axiale Position keine Frequenzverschiebung erfährt und daher in beiden Spektren an derselben Stelle zu erwarten ist. Daraus ergibt sich die in Abbildung 20 dargestellte Identifizierung dieser Schwingung.

Zur Durchführung der CO-Kraftfeldrechnung (siehe Anhang 6.1.1) werden zusätzlich zu den drei Frequenzen aus dem Spektrum von **4** (Abbildung 20B) die Daten der beiden langwelligen Banden aus dem Spektrum von **4-I** (Abbildung 20A) herangezogen. Die letzteren wurden ausgewählt, weil sie nicht mit anderen Banden überlappen, so dass ihre Positionen am besten gesichert sind. Ihre Zuordnung zu **4-1ax** (\blacktriangle) und **4-1eq** (\bullet) beruht auf Abschät-

zungen an Hand der Produktregel^[16] von *Teller-Redlich*, Gl. (17). Der schon bei der CO-Kraftfeldrechnung von **1** eingesetzte “praktische“ Zahlenwert von 0.9772 für den Faktor $(\mu/\mu^*)^{1/2}$ wurde auch im vorliegenden Fall verwendet.^[38]

Die als Ergebnis der Rechnung erhaltenen CO-Kraftfeldparameter (Abbildung 21) geben die Spektren von **4** (Abbildung 20B) sowie der beiden Isotopomeren **4-1ax** (▲ in Abbildung 20A) und **4-1eq** (● in Abbildung 20A) sehr gut wieder, wie die Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Wellenzahlen in Tabelle 6 zeigt.

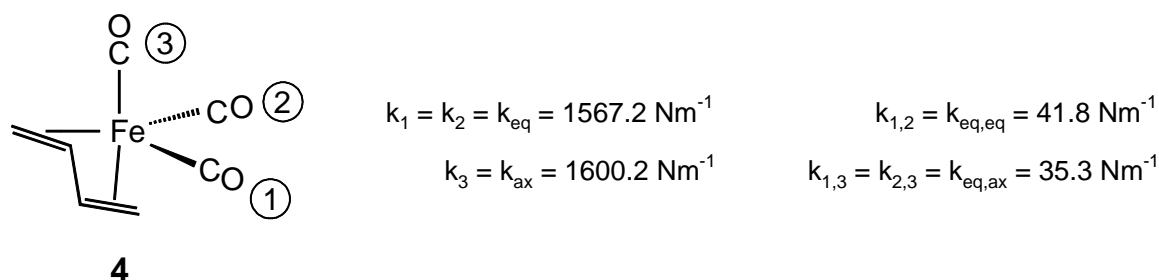


Abbildung 21: CO-Kraftfeldparameter von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) mit Nummerierung der CO-Gruppen.

Tabelle 6: CO-Streckschwingungsdaten und zugehörige Normalkoordinaten von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) sowie der zwei Stereoisotopomeren der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4-1ax** und **4-1eq**).

	exp. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}]$ (rel. Intensitäten) ^{a)}	ber. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}]$ ^{b)} (rel. Intensitäten) ^{c)}	CO-Normalkoordinaten
4 (C_s)			$Q_k^{\text{d)}$
(A')	2024 (0.293)	2024.0 (0.235)	$0.5215(r_1+r_2)+0.6753r_3$
(A')	1962 (0.210)	1961.6 (0.251)	$0.4775(r_1+r_2)-0.7376r_3$
(A'')	1944 (0.496)	1943.2 (0.515)	$0.7071(r_1-r_2)$
4-1ax (C_s)			$*Q_k^{\text{d)}$
(A')	2014	2010.0 (0.185)	$0.6400(r_1+r_2)+0.4253*r_3$
(A'')	1944	1943.2 (0.515)	$0.7071(r_1-r_2)$
(A')	1930	1930.3 (0.301)	$0.3007(r_1+r_2)-0.9051*r_3$
4-1eq (C_1)			$*Q_k^{\text{d,e)}$
	2014	2015.6 (0.266)	$0.3381*r_1+0.5517r_2+0.7624r_3$
	1962	1957.4 (0.284)	$0.1809*r_1+0.7569r_2-0.6280r_3$
	1910	1911.0 (0.451)	$0.9236*r_1-0.3502r_2-0.1562r_3$

^{a)}Normierte, mit Techplot-Software^[255] ermittelte Bandenflächen. ^{b)}Berechnet (siehe Anhang 6.1.1) mit den CO-Kraftfeldparametern aus Abbildung 21. ^{c)} Berechnet (siehe Anhang 6.1.2) an Hand der CO-Normalkoordinaten und der aus der DFT-Rechnung bekannten OC–Fe–CO Bindungswinkel (Tabelle 2). ^{d)}Die Nummerierung der inneren Koordinaten r_i entspricht der Nummerierung der CO-Gruppen in Abbildung 21. ^{e)}Diese Normalkoordinaten gelten für ^{13}CO in Position 1.

Demnach resultiert die bei 2014 cm^{-1} beobachtete Bande aus der Überlagerung der dicht benachbarten hochfrequenten Schwingungen von **4-*I*_{ax}** und **4-*I*_{eq}**. Die bei 1962 cm^{-1} beobachtete und **4-*I*_{eq}** zugeschriebene Bande ist gegenüber der berechneten Wellenzahl geringfügig verschoben, anscheinend in Folge teilweiser Überlappung mit der dicht benachbarten Ausbleichbande von **1-*I***.

In der Tabelle 6 sind auch die $\nu(\text{CO})$ -Normalkoordinaten aufgelistet. Die daraus für **4** berechneten relativen Intensitäten ($\tilde{\nu} = 2024\text{ cm}^{-1}$, 1961.6 cm^{-1} und 1943.2 cm^{-1} ; $I_{\text{rel}} = 0.235$, 0.251 und 0.515) stimmen im wesentlichen mit den Messdaten ($\tilde{\nu} = 2024\text{ cm}^{-1}$, 1962 cm^{-1} und 1944 cm^{-1} ; $I_{\text{rel}} = 0.293$, 0.210 und 0.496) überein. Leichte Abweichungen sind bei den zwei A'-Banden festzustellen, die vermutlich auf die vereinfachende Annahme von lokaler C_s -Symmetrie zurückzuführen sind.

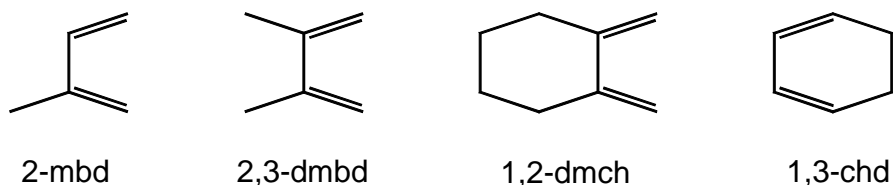
Für das Spektrum von **4-*I*** (Abbildung 20A) ist nur ein qualitativer Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten sinnvoll. Dieser zeigt aber immerhin, dass das Intensitätsverhältnis von ca. $0.4 : 0.6$ der sich überlagernden Banden im Bereich von 2014 cm^{-1} und der Bande bei 1910 cm^{-1} durch die Rechnung zufriedenstellend wiedergegeben wird: die Summe der berechneten relativen Intensitäten bei 2015.6 cm^{-1} (2×0.266) und 2010.0 (0.185) steht zur Summe der berechneten relativen Intensitäten bei 1911.0 (2×0.451) im Verhältnis von $0.44 : 0.56$.

Die für **4** ermittelten CO-Kraftfeldparameter zeigen, dass $k_{\text{ax}} > k_{\text{eq}}$ und $k_{\text{eq,eq}} > k_{\text{eq,ax}}$, im Einklang mit dem Trend, der von *Bor*^[38] für die ebenfalls trigonal-bipyramidal strukturierte Stammverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gefunden wurde.

Die im Vergleich zum CO geringere π -Akzeptorfähigkeit des Diens, die sich beim Wechsel von der *s-cis*- zur *s-trans*-Konformation noch weiter vermindert, führt zu einer stärkeren Metall($d\pi$) \rightarrow CO(π^*) Rückbindung zu den verbleibenden CO-Gruppen, deren Streck-schwingungskraftkonstanten dadurch kleiner werden. Dies wird durch die Abnahme der CO-Kraftkonstanten in der Reihenfolge $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($k_{\text{eq}} = 1657\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $k_{\text{ax}} = 1695\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$),^[38] **1** ($k_{\text{ba}} = 1620.9\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $k_{\text{ap}} = 1641.8\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$; siehe Abbildung 18) und **4** ($k_{\text{eq}} = 1567.2\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $k_{\text{ax}} = 1600.2\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$; siehe Abbildung 21) noch einmal belegt.

3.2 Blitzlichtphotolyse weiterer $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexe

In dieser vergleichenden Untersuchung wird das photolytische Verhalten von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-2-mbd})$ (**8**; 2-mbd = 2-Methyl-1,3-butadien), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-2,3-dmbd})$ (**9**; 2,3-dmbd = 2,3-Dimethyl-1,3-butadien), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,2-dmch})$ (**10**; 1,2-dmch = 1,2-Dimethylcyclohexan) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-chd})$ (**11**; 1,3-chd = 1,3-Cyclohexadien) dem des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) gegenübergestellt.



Neben der für alle Komplexe der Reihe zu erwartenden CO-Abspaltung gilt das Augenmerk vor allem der Frage, inwieweit das Verhalten der cyclischen Dienliganden in den Komplexen **10** und **11** von dem der offenkettigen Diene in **1**, **8** und **9** abweicht.

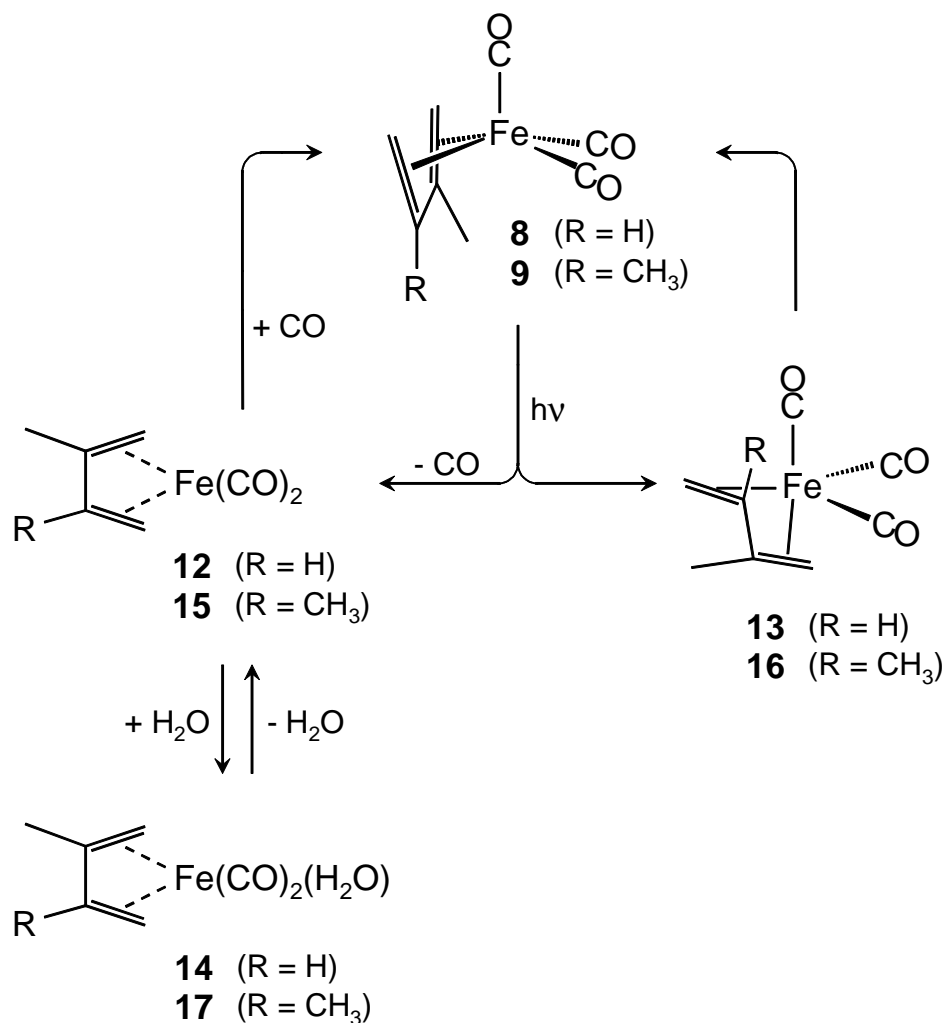
Die Diskussion in den nachfolgenden Abschnitten beschränkt sich auf die in CO-gesättigter Cyclohexanlösung durchgeführten Versuche, bei denen (wie schon im Falle von **1**) wesentlich klarere Ergebnisse erhalten wurden als unter Argonatmosphäre.

3.2.1 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2-methyl-1,3-butadien})$ (**8**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien})$ (**9**)

Beide Komplexe zeigen im wesentlichen die gleichen Photoreaktionen (Schema 9) wie $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**), jedoch mit gewissen Unterschieden bezüglich des zeitlichen Ablaufs.

Die zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden der durch CO-Abspaltung erzeugten Dicarbonylfragmente $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2-mbd})(\text{solv})$ (**12**, Abbildung 22A) und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\text{solv})$ (**15**, Abbildung 23A) haben bereits kurz (1 μs) nach dem Laserblitz ihre volle Intensität erreicht. Die für **15** beobachtete Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden (1994/1928 cm^{-1}) ist im Einklang mit den Daten aus einer früheren Studie in Tieftemperatur-Matrices^[124] (2003/1936 cm^{-1} in Ar; 1992/1926 cm^{-1} in 3-Methylpentan).

Schema 9^[252]



Beide Fragmente sind sehr kurzlebig ($\leq 4 \mu\text{s}$, Abbildung 22C und Abbildung 23C). Ein Teil reagiert unmittelbar mit CO unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen, ein anderer Teil wird intermediär durch die nahezu unvermeidlich vorhandenen Spuren Wasser unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2-mbd})(\text{H}_2\text{O})$ (**14**) bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\text{H}_2\text{O})$ (**17**) gebunden. Nach $6 \mu\text{s}$ (Abbildung 22B) bzw. $10 \mu\text{s}$ (Abbildung 23B) hat die Konzentration dieser Spezies deutlich zugenommen.

Dominiert werden diese Spektren von den drei $\nu(\text{CO})$ -Banden der langlebigen Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-2-mbd})$ (**13**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-2,3-dmbd})$ (**16**), die durch Vergleich mit dem Bandenmuster des analogen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) (Abbildung 7A) eindeutig zu identifizieren sind.

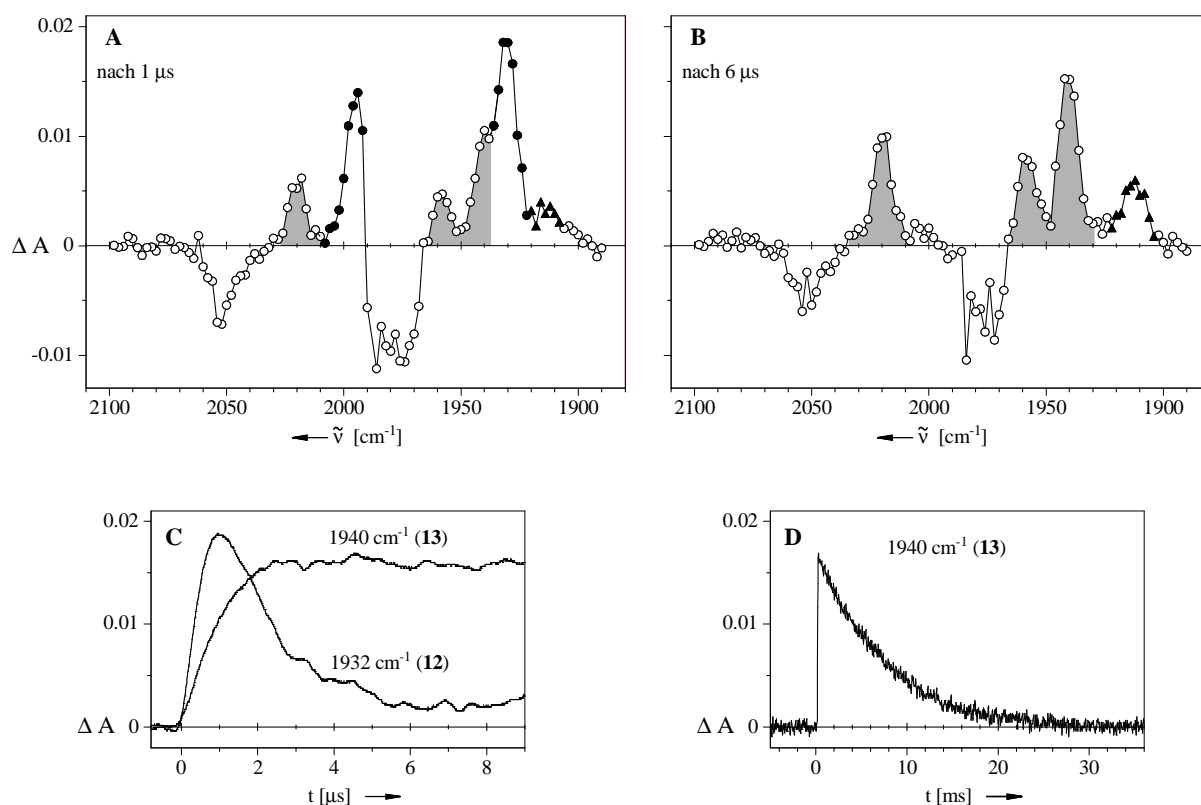


Abbildung 22: v(CO)-Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-2-mbd})$ (**8**) in Cyclohexan unter CO-Atmosphäre (10 μs Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 1 μs mit den Ausbleichbanden von **8** bei 2050/1986/1974 cm⁻¹ sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2-mbd})(\text{soln})$ (**12**, ●) bei 1994/1932 cm⁻¹, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-2-mbd})$ (**13**, schattierte Fläche) bei 2020/1958/1940 cm⁻¹ und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2-mbd})(\text{H}_2\text{O})$ (**14**, ▲) bei 1912 cm⁻¹. \Rightarrow (B) Spektrum nach 6 μs. \Rightarrow (C) ΔA(t)-Kurven für **12** und **13**. \Rightarrow (D) ΔA(t)-Kurve für **13** bei einer längeren Gesamtmesszeit (50 ms).

Dass der Prozess der photoinduzierten $\eta^4\text{-s-cis} \rightarrow \eta^4\text{-s-trans}$ Umlagerung deutlich mehr Zeit beansprucht als die photolytische CO-Abspaltung aus **8**, ist in Abbildung 22C illustriert, derzufolge $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-2-mbd})$ (**13**) erst nach 3 μs seine maximale Konzentration erreicht hat. Eine noch größere Verzögerung ist in Abbildung 23C für die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-2,3-dmbd})$ (**16**) zu erkennen, dessen Konzentration erst nach 8-10 μs nicht mehr weiter ansteigt. Dieser Verzögerungseffekt lässt sich noch nicht plausibel erklären, zumal in den zeitaufgelösten Spektren keine Hinweise auf kurzlebige Vorläufer von **13** bzw. **16** zu finden sind.

In Analogie zu der Rückreaktion **4** \rightarrow **1** verschwinden auch **13** und **16** unter nahezu vollständiger Rückbildung der Edukte **8** und **9**. Die Geschwindigkeiten dieser Prozesse liegen in der gleichen Größenordnung, wenn auch mit einer merklichen Abstufung in der Reihenfolge **4** \rightarrow **1** ($k = 76.9$ s⁻¹, Tabelle 1), **13** \rightarrow **8** ($k = 133$ s⁻¹, ermittelt aus Abbildung 22D) und **16**

→ **9** ($k = 157 \text{ s}^{-1}$, ermittelt aus Abbildung 23E). Auch für diesen Trend läßt sich noch keine befriedigende Erklärung geben.

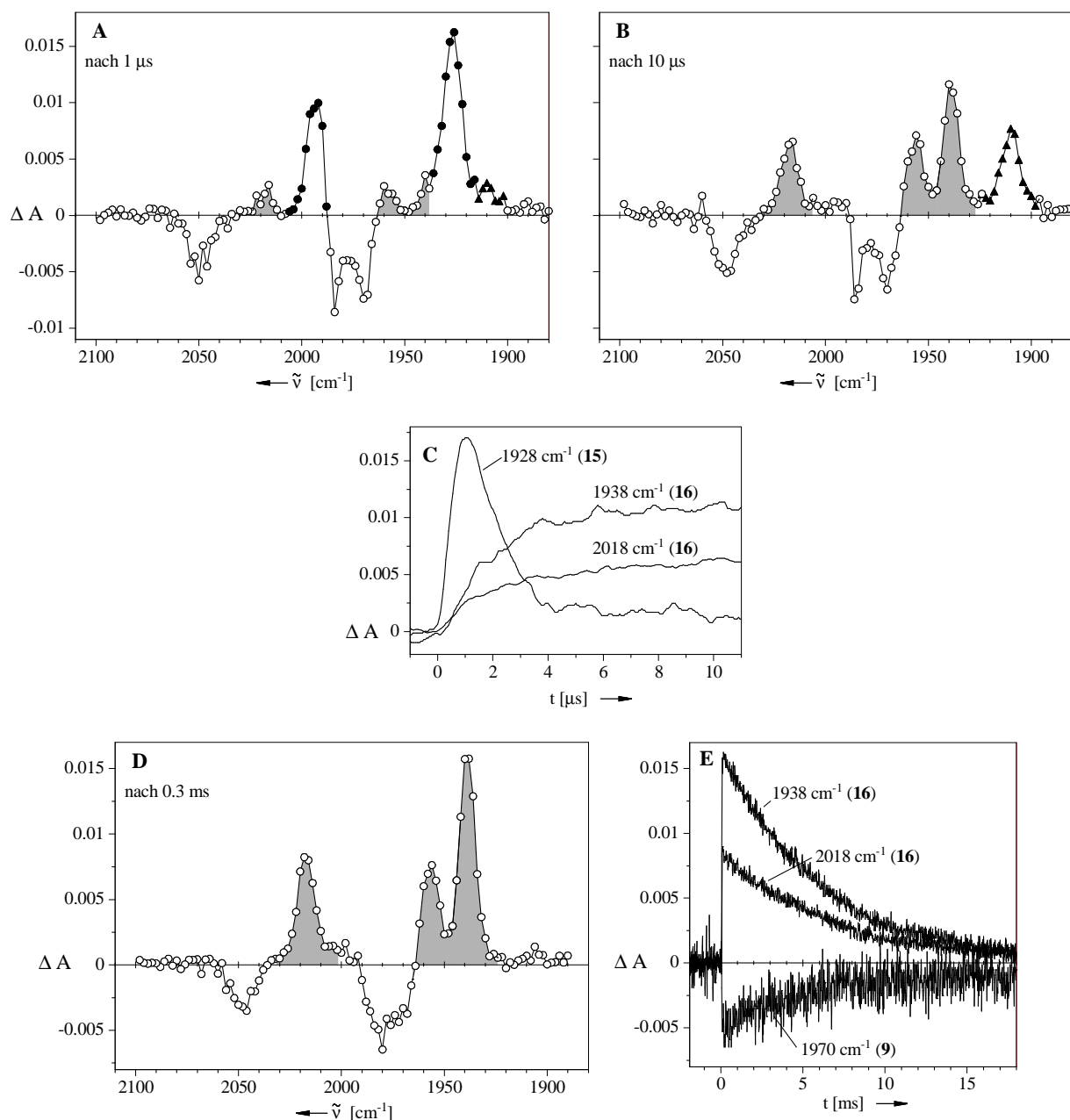
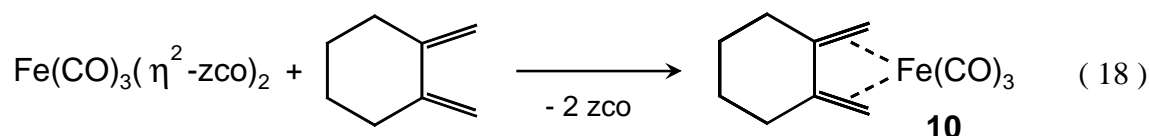


Abbildung 23: v(CO)-Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-2,3-dmbd})$ (**9**) in Cyclohexan unter CO-Atmosphäre (100 μs Gesamtmesszeit). ⇒(A) Spektrum nach 1 μs mit den Ausbleichbanden von **9** bei 2050/1986/1970 cm^{-1} sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\text{solv})$ (**15**, ●) bei 1994/1928 cm^{-1} , $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-2,3-dmbd})$ (**16**, schattierte Fläche) bei 2018/1956/1938 cm^{-1} und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\text{H}_2\text{O})$ (**17**, ▲) bei 1910 cm^{-1} . ⇒(B) Spektrum nach 10 μs . ⇒(C) $\Delta A(t)$ -Kurven von **15** und **16**. ⇒(D) Spektrum nach 0.3 ms (aus einem Versuch mit 20 ms Gesamtmesszeit) mit den Ausbleichbanden von **9** und den Produktbanden von **16**. ⇒(E) $\Delta A(t)$ -Kurven für **9** und **16**.

3.2.2 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,2-dimethylcyclohexan})$ (**10**)

In der Literatur ist der Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,2-dmch})$ (**10**) zwar kurz erwähnt worden,^[256,257] es finden sich jedoch keine konkreten Angaben zu seiner Synthese, und spektroskopische Daten fehlen auch weitgehend.

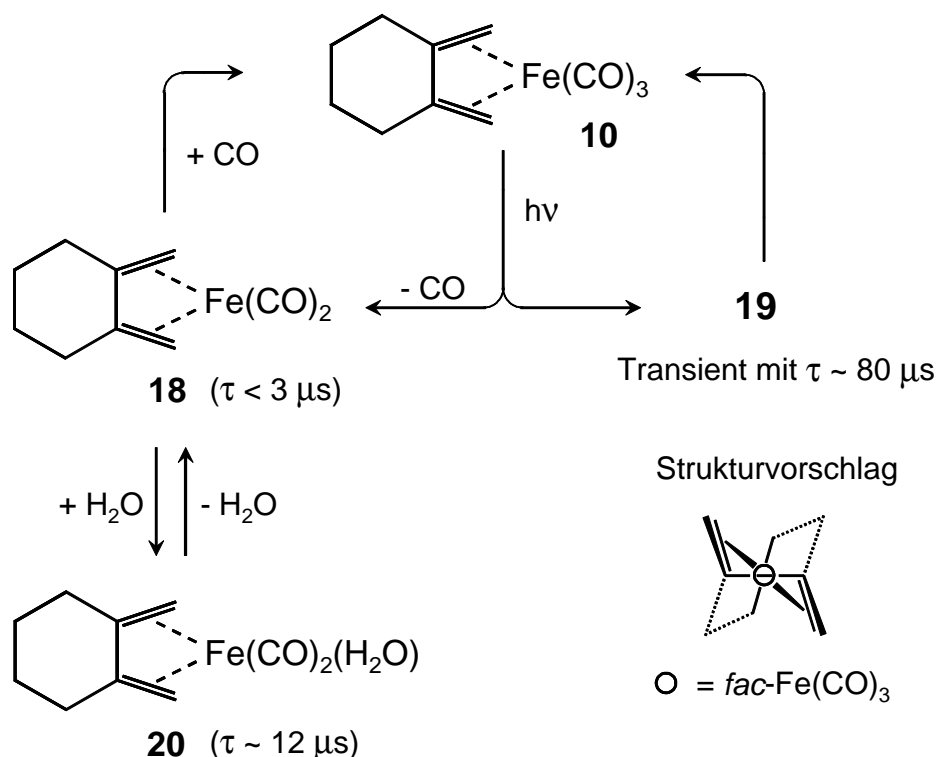
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde **10** durch Umsetzung des Diens mit dem als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Quelle bekannten (Z)-Cycloocten-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-zco})_2$ ^[112] hergestellt, Gl. (18).



Zur Sicherstellung der Identität von **10** wurden neben einem ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei 300 K: je zwei olefinische Protonen bei δ 0.18 und 1.61, vier aliphatische Protonen bei δ 1.88, je zwei aliphatische Protonen bei δ 2.26 und 2.64) auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei 300 K) aufgenommen. Dieses zeigt, bedingt durch die niedrige Barriere für die Fluktuation der CO-Gruppen,^[257] nur ein Signal im Carbonylbereich (δ 211.6). Für den organischen Liganden werden vier Signale beobachtet: δ 103.0 (s; $=\text{C}-$), δ 39.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.2$ Hz und 155.9 Hz; $=\text{CH}_2$; Literaturangaben:^[256] $^1J_{\text{CH}} = 160.2$ Hz und 156.0 Hz), δ 29.4 (t, $^1J_{\text{CH}} = 127.9$ Hz; $-\text{CH}_2-$), δ 22.8 (tq, $^1J_{\text{CH}} = 128.2$ Hz und $^2J_{\text{CH}} \approx 4$ Hz; $-\text{CH}_2-$).

Im CO-Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums von **10** (aufgenommen in Cyclohexan) zeigen sich drei Banden bei 2047.8, 1981.7 und 1968.6 cm^{-1} mit einem Absorbanzverhältnis von 0.713:1:0.802. Die Ähnlichkeit mit dem $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster des 1,3-Butadien-Komplexes **1** (Abbildung 17A) lässt keinen Zweifel daran, dass auch **10** ein *fac*- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gerüst in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie besitzt.

Die Abspaltung von CO als dominierende Photoreaktion von **10** ist in Abbildung 24A durch die bereits nach 1 μs voll entwickelten zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden des Dicarboxylfragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,2-dmch})(\text{solv})$ (**18**) dokumentiert. Dieser sehr kurzlebige Transient ($< 3 \mu\text{s}$, Abbildung 24D) wird teils durch direkte Reaktion mit CO, teils auf dem Wege über das Wasseraddukt $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,2-dmch})(\text{H}_2\text{O})$ (**20**) abgefangen und wieder in das Edukt überführt, Schema 10.

Schema 10^[252]

Das nach dem Verschwinden von **18** aufgenommene Spektrum (Abbildung 24B) zeigt als stärkste Absorption die niederfrequente $\nu(\text{CO})$ -Bande von **20**. Hinzu kommen zwei Absorptionen eines noch nicht identifizierten Produktes sowie das durch Schattierung hervorgehobene 3-Banden-Muster eines weiteren Transienten (**19**). Dessen Konzentration nimmt zunächst noch weiter zu und erreicht nach etwa $10 \mu\text{s}$ (Abbildung 24C) ihr Maximum, wie aus Abbildung 24D zu ersehen ist.

Die Auswertung der in Abbildung 24C eingefügten Abklingkurve von **19** ergibt eine Lebenszeit in der Größenordnung von $80 \mu\text{s}$. Dies spricht dafür, dass es sich nicht um eine koordinativ ungesättigte Spezies handelt, die durch das in der Lösung in großem Überschuß vorhandene CO abgefangen und deshalb viel schneller verschwinden würde. Der Vergleich mit den Spektren der Transienten des Typs $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-dien})$ (**4**, Abbildung 7A; **13**, Abbildung 22B; **16**, Abbildung 23B/D) läßt den Vorschlag einer analogen Struktur (Schema 10) gerechtfertigt erscheinen. Die im Vergleich zu den letztgenannten Spezies wesentlich geringere Lebenszeit von **19** könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich im Sechsering des 1,2-Dimethylcyclohexans durch die η^4 -*s-trans*-Koordination eine erhebliche Ringspannung aufbaut, so dass die Rückumlagerung in das Edukt **10** stark beschleunigt wird.

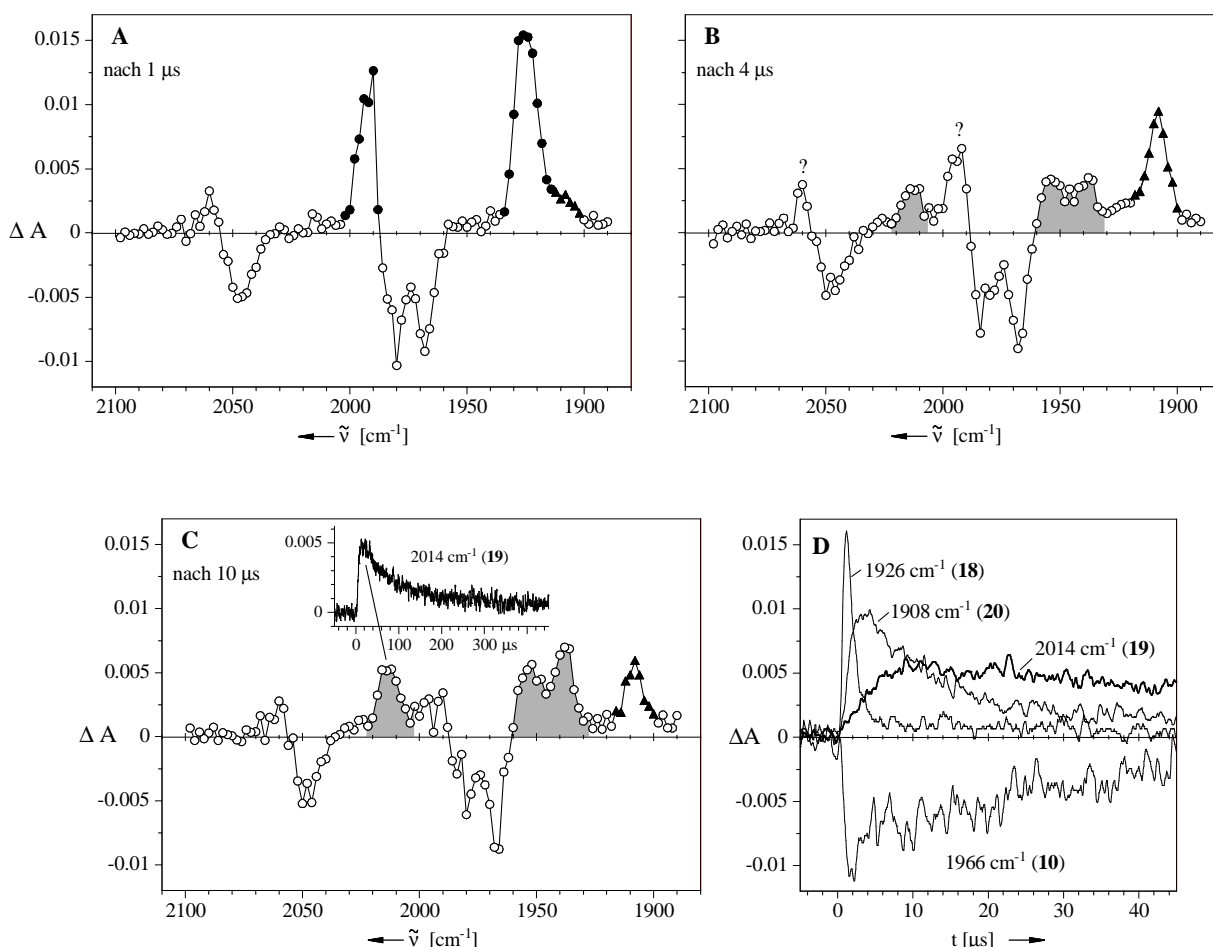


Abbildung 24 : $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,2-dmch})$ (**10**) in Cyclohexan unter CO-Atmosphäre (100 μs Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 1 μs mit den Ausbleichbanden von **10** bei 2048/1980/1966 cm^{-1} sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,2-dmch})(\text{solv})$ (**18**, ●) bei 1992/1926 cm^{-1} . \Rightarrow (B) Spektrum nach 4 μs mit den Ausbleichbanden von **10** sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,2-dmch})$ (**19**, schattierte Fläche, ($\tau \sim 80 \mu\text{s}$) bei 2014/1952/1938 cm^{-1} , $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,2-dmch})(\text{H}_2\text{O})$ (**20**, ▲) bei 1908 cm^{-1} und einer unbekannten Spezies (?) bei 2060/1996 cm^{-1} . \Rightarrow (C) Spektrum nach 20 μs . \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven für das Edukt **10** und die Produkte **18** ($\tau < 3 \mu\text{s}$), **19** und **20** ($\tau \sim 12 \mu\text{s}$).

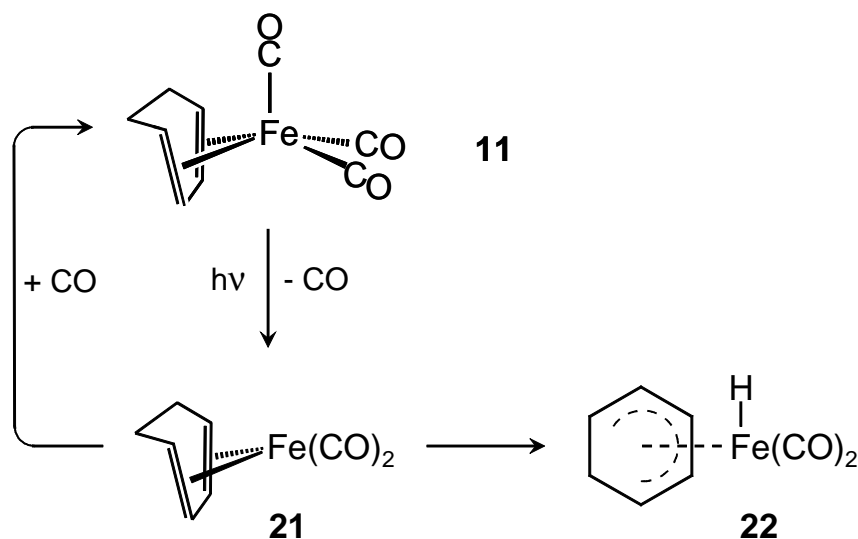
3.2.3 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})$ (**11**)

Die schon aus einem Tieftemperatur-Matrixversuch^[125] bekannte photolytische CO-Abspaltung aus **11** findet erwartungsgemäß auch in Lösung bei Raumtemperatur statt, Schema 11. Das in Abbildung 25A gezeigte Differenzspektrum illustriert die Situation 1.5 μs nach der Blitzlichtphotolyse von **11** in CO-gesättigtem Cyclohexan. Die Lage der dem Dicarbonylfragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-chd})(\text{solv})$ (**21**, ●) zugeordneten zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden ($1992/1926\text{ cm}^{-1}$) ist im Einklang mit den Literaturdaten ($1999/1933\text{ cm}^{-1}$,^[125] CH_4 Matrix bei 12 K).

Die Verknüpfung der terminalen C-Atome des konjugierten Diens durch die kurze $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücke läßt eine $\eta^4\text{-s-cis} \rightarrow \eta^4\text{-s-trans}$ Umlagerung nicht zu. Denkbar wäre allenfalls die Dechelatisierung des Dienliganden, d. h. eine photoinduzierte Reaktion von **11** mit CO unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-chd})$, dessen $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2092/2018/2009/1989\text{ cm}^{-1}$)^[124] aber nicht einmal andeutungsweise erkennbar sind.

Das Dicarbonylfragment **21** verschwindet erwartungsgemäß innerhalb weniger Mikrosekunden (Abbildung 25C). Der größere Teil wird durch CO unter Rückbildung des Eduktes **11** abgefangen, Schema 11. Gleichzeitig erscheinen zwei neue Banden bei 2016 und 1960 cm^{-1} (Abbildung 25B), die an Hand des Vergleichs mit den $\nu(\text{CO})$ -Daten von $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ (2020 und 1963 cm^{-1} ,^[125] CH_4 Matrix bei 12 K; $2028/2026$ und $1971/1968\text{ cm}^{-1}$,^[258] Ar-Matrix bei 10 K) und $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}(\eta^5\text{-cycloheptadienyl})$ ($2016/1961\text{ cm}^{-1}$,^[125] CH_4 Matrix bei 12 K) der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})$ (**22**) zugeschrieben werden.

Schema 11^[252]



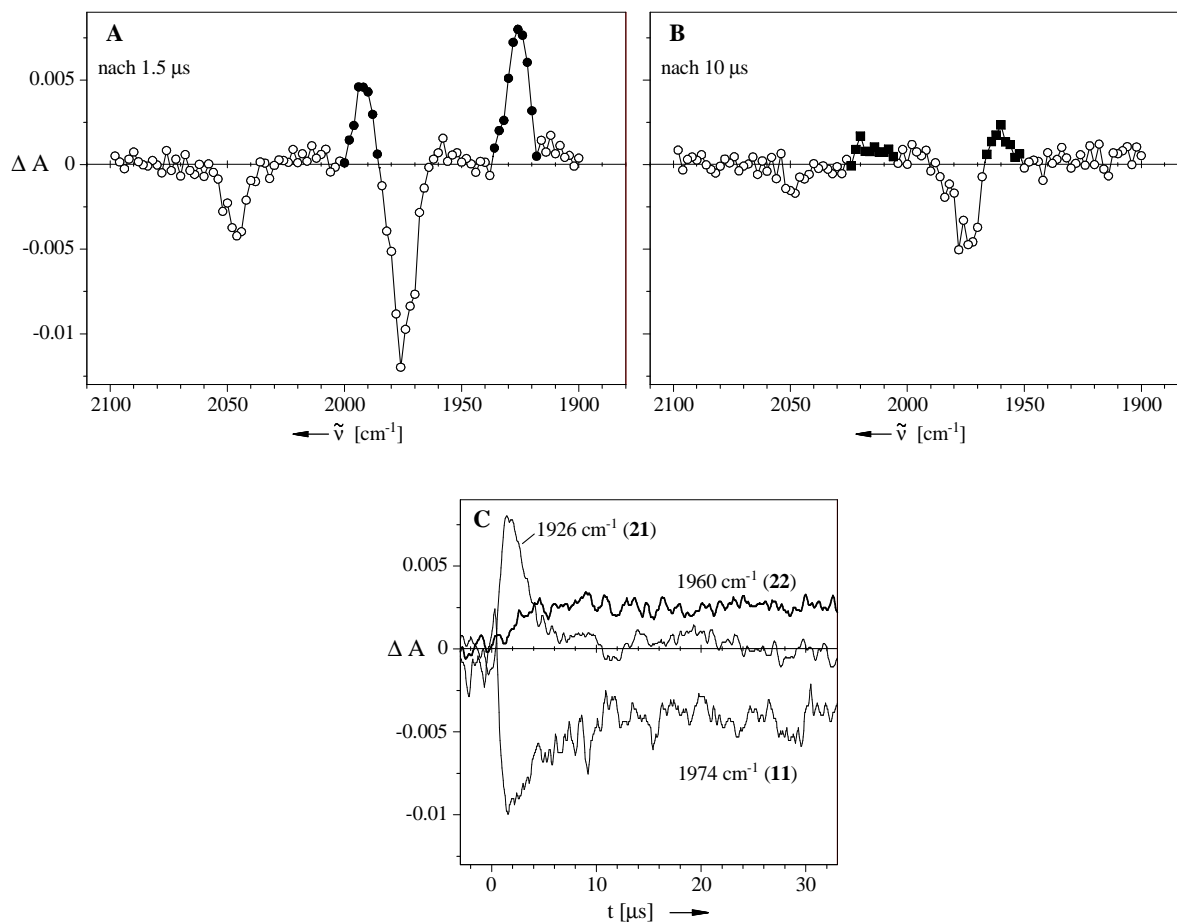
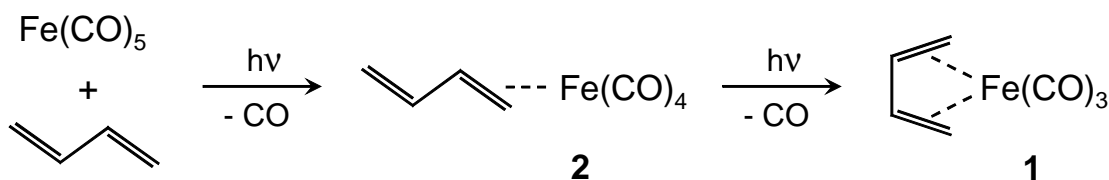


Abbildung 25 : $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-chd})$ (**11**) in Cyclohexan unter CO-Atmosphäre (100 μs Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 1.5 μs mit den Ausbleichbanden von **11** bei 2046/1980(sh)/1976 cm^{-1} und den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-chd})(\text{solv})$ (**21**, ●) bei 1992/1926 cm^{-1} \Rightarrow (B) Spektrum nach 10 μs mit den Ausbleichbanden von **11** sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})$ (**22**, ■) bei 2016/1960 cm^{-1} . \Rightarrow (C) $\Delta A(t)$ -Kurven für das Edukt **11** und die Produkte **21** und **22**.

3.3 Der photochemische Weg von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (1) unter Beteiligung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-butadien})$ (2) als Zwischenprodukt

Die Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (1) durch kontinuierliche Belichtung einer Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Butadien wurde seinerzeit als zweistufige Reaktionsfolge formuliert.^[85] Danach wird im ersten Schritt zunächst nur ein CO unter Bildung des bereits bekannten^[93] $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (2) photosubstituiert, das im weiteren Verlauf der Belichtung durch intramolekulare CO-Photosubstitution den Tricarbonylkomplex 1 liefert, Schema 12 [als Zusammenfassung von Gl. (5) und (6)].

Schema 12



Als Alternative zu der Formulierung von 2 mit η^2 -koordiniertem *s-trans*-1,3-Butadien^[85] wurde in einer frühen Arbeit^[93] auch eine Struktur mit η^2 -koordiniertem *s-cis*-1,3-Butadien in Betracht gezogen. Eine DFT-Rechnung^[259] hat jedoch kürzlich die Formulierung von 2 als $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-s-trans-1,3-bd})$ unterstützt, Abbildung 26. In Analogie dazu liegt auch in dem zweikernigen Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2(\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,3-bd})$ das 1,3-Butadien in der *s-trans*-Konformation vor.^[260]

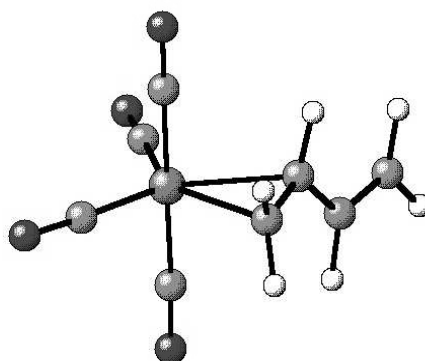


Abbildung 26: Optimierte Geometrie (DFT-Rechnung) des Komplexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (2). Abstände : $\eta^2\text{-C}=\text{C}$ 1.425 Å, $\text{C}-\text{C}$ 1.467 Å, $-\text{C}=\text{C}$ 1.352 Å. Torsionswinkel $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$: -161.2°. Winkel $\text{OC}-\text{Fe}-\text{CO}$: 177.4° (ax,ax), 120.2° (eq,eq), 89.2° bis 91.5° (eq,ax).

Nachfolgend wird zunächst über den mittels quantitativer FT-IR-Spektroskopie beobachteten Ablauf der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu **1** mit **2** als Zwischenstufe berichtet. Dies schließt auch eine Bestimmung der Quantenausbeuten ein.

Danach folgen blitzlichtphotolytische Untersuchungen mit schneller IR-Detektion zur Aufklärung weiterer mechanistischer Details, die im Endergebnis zu einer substantiellen Erweiterung des obigen Reaktionsschemas (Schema 12) führen. In diesem Zusammenhang wird auch die Photofragmentierung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Abwesenheit potentieller Liganden bearbeitet.

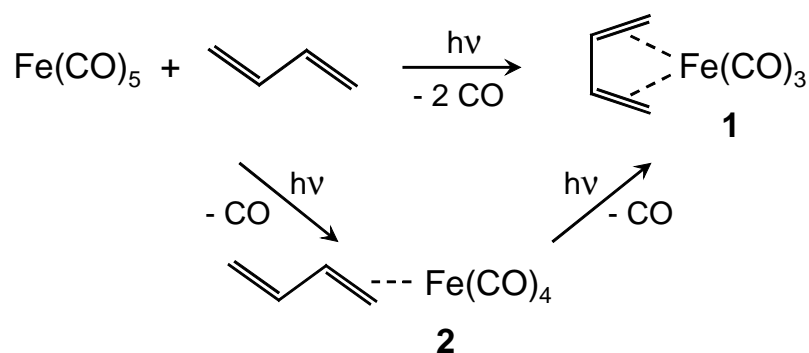
3.3.1 Beobachtung des Reaktionsablaufs mittels FT-IR-Spektroskopie

Die Überführung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) durch kontinuierliche Belichtung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) in Gegenwart von überschüssigem 1,3-Butadien wird in Abbildung 27A am Beispiel von fünf IR-Reaktionsspektren illustriert. Zum Vergleich sind darunter die Spektren der reinen Komplexe dargestellt (Abbildung 27B/C/D).

Während die Menge an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) auf Kosten des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ stetig zunimmt, bleibt die Konzentration des $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) während der Belichtung auf einem niedrigen, nahezu stationären Niveau. Dies liegt nicht zuletzt an seinem im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und **1** deutlich höheren UV-Vis-Absorptionsvermögen (Abbildung 28), das die Sekundärphotolyse dieses Zwischenproduktes begünstigt.

Die Bestrahlung einer frischen Probelösung mit nur einem Laserblitz ($\lambda = 308 \text{ nm}$) führte zu einem überraschenden Ergebnis. Wie das in Abbildung 29 gezeigte Differenzspektrum erkennen läßt, wird neben dem erwarteten Tetracarbonylkomplex **2** auch das Endprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) beobachtet. Demnach muß die im Schema 12 skizzierte zweistufige Reaktionsfolge um einen direkten Weg von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) ergänzt werden, Schema 13.

Schema 13



Im niederfrequenten Bereich des Differenzspektrums (Abbildung 29) sind die Intensitätsverhältnisse durch Überlappung verfälscht. Die beiden hochfrequenten Banden von **2** und **1** liegen jedoch frei, so dass sich aus den Absorbanzwerten und den jeweiligen Extinktionskoeffizienten (Abbildung 27C/D) das Produktverhältnis (80 % **2** und 20 % **1**) bestimmen läßt.

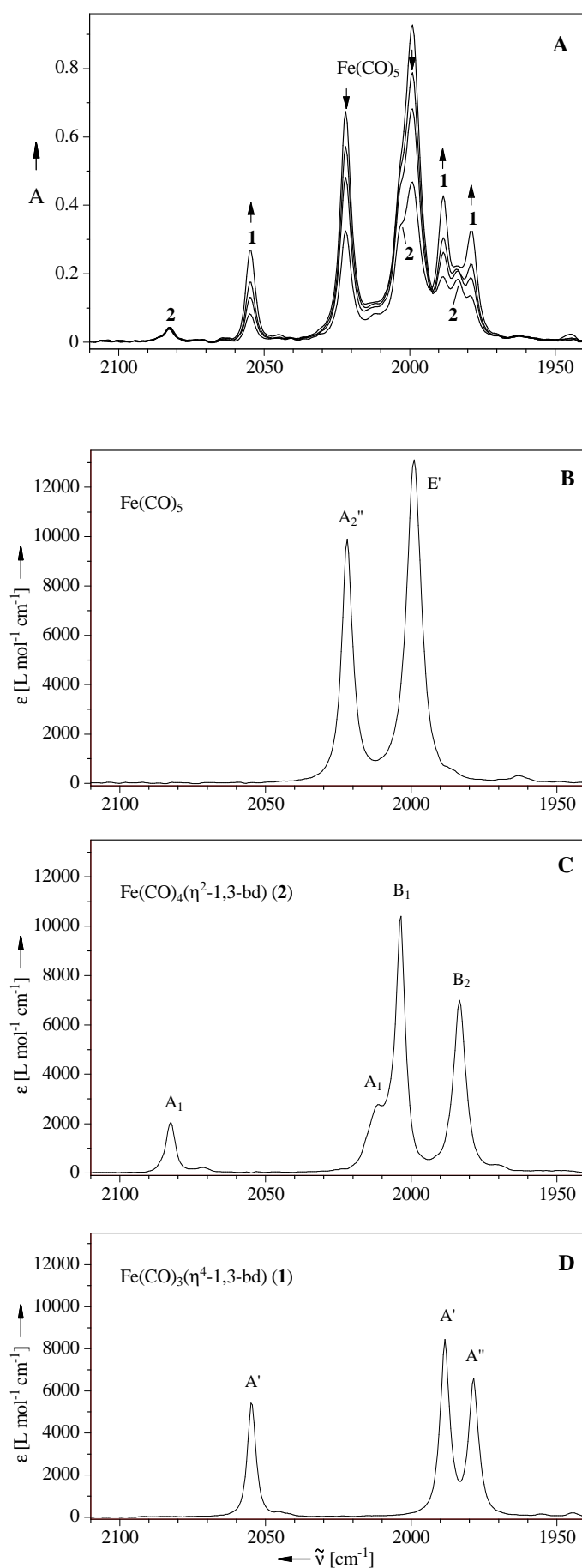


Abbildung 27:

(A)

IR-Reaktionsspektren (IR-Zelle mit $d=509 \mu\text{m}$; FT-IR-Gerät Perkin Elmer 1600, Auflösung 2 cm^{-1}) aus der kontinuierlichen Belichtung ($\lambda=313 \text{ nm}$) von Fe(CO)_5 (2 mM) und 1,3-Butadien (0.13 M) in Cyclohexan nach Absorption von 1.59, 2.36, 3.15 und 5.26 $\text{mEinstein} \cdot \text{L}^{-1}$ (34.0 %, 44.2 %, 53.1 % und 68.7 % Umsatz).

(B) Spektrum von Fe(CO)_5 in Cyclohexan mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2022.0 cm^{-1} und 1999.0 cm^{-1} ($\epsilon = 9920$ und $13220 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

(C) Spektrum von $\text{Fe(CO)}_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (2) in Cyclohexan mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2082.6 ($\epsilon = 2065 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ca. 2011.5, 2003.7 und 1983.5 cm^{-1} .

(D) Spektrum von $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (1) in Cyclohexan mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2054.8, 1988.5 und 1978.6 cm^{-1} ($\epsilon = 5460$, 8380 und $6510 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $I = 277$, 463 und $372 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, $I_{\text{rel}} = 0.249$, 0.416 und 0.335).

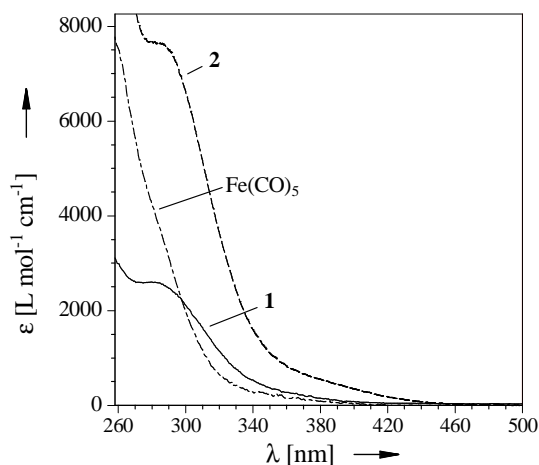


Abbildung 28: UV-Vis-Spektren von Fe(CO)_5 ($-\cdot-$; $\epsilon_{313} = 990 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\text{Fe(CO)}_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) ($- - -$; $\epsilon_{313} = 4580 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) ($—$; $\epsilon_{313} = 1470 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Cyclohexan.

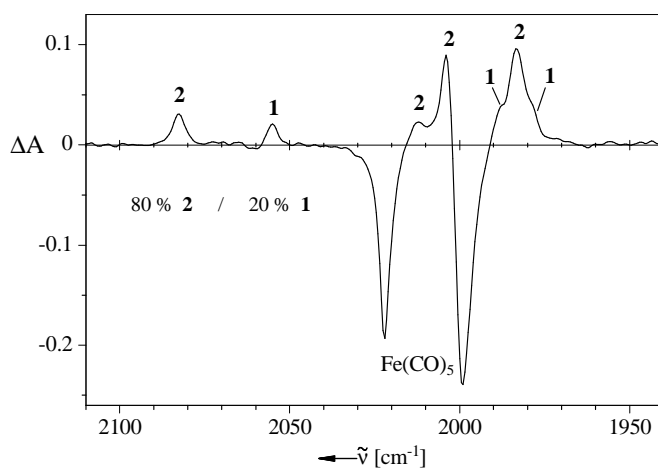


Abbildung 29: FT-IR-Differenzspektrum ca. 2 min nach Einzelblitz-Photolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$, 150 mJ) einer Cyclohexanlösung von Fe(CO)_5 (1.5 mM) und überschüssigem 1,3-Butadien in einer IR-Küvette ($d = 500 \mu\text{m}$) mit den Ausbleichbanden von Fe(CO)_5 und den Produktbanden von $\text{Fe(CO)}_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**).

3.3.2 Bestimmung der Quantenausbeuten unter Berücksichtigung innerer Lichtfiltereffekte

Die in der Abbildung 27A gezeigten IR-Reaktionsspektren entstammen einer Serie von Experimenten, in denen eine Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Butadien in Cyclohexan zwecks Bestimmung der Quantenausbeuten monochromatisch belichtet wurde. Die Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ wurde ausgewählt, weil sie nur wenig von der Emission des für die Blitzphotolyse eingesetzten Lasers (308 nm) abweicht.

Die verwendete Apparatur ist mit einer modifizierten Version des von *Schaffner*^[261] entwickelten elektronisch integrierenden Aktinometers ausgestattet, das auch im Fall unvollständiger Lichtabsorption die gesamte von der Probelösung aufgenommene Lichtmenge registriert und in Form eines in die Größe

$$\int_0^t Q_{\text{abs}} dt \quad [\text{Einstein} \cdot \text{L}^{-1}]$$

umrechenbaren Zahlenwertes anzeigt.

Die in der Probelösung vorhandenen Konzentrationen an $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) können direkt aus den Absorbanzwerten der hochfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Banden dieser Komplexe und den in Abbildung 27C/D angegebenen Extinktionskoeffizienten berechnet werden. Zur Bestimmung der Konzentration an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ an Hand der A_2 “ Bande müssen die Absorptionen von **2** und **1** in diesem Bereich zuvor durch computerunterstützte Subtraktion aus dem Spektrum entfernt werden. Die sich aus den in Abbildung 27A gezeigten Spektren ergebenden Materialbilanzen liegen zwischen 101.8 % und 98.6 %. Die Messergebnisse aus diesen und elf weiteren Experimenten sind in der Tabelle 14 (Exp. Teil) zusammengefasst.

Zur korrekten Beschreibung des Reaktionsablaufs gemäß Schema 13 ist die Berücksichtigung wechselseitiger innerer Lichtfiltereffekte unerlässlich, die in den Differentialgleichungen (19), (20) und (21) durch die sogenannten „Lichtmolenbrüche“ χ_i ausgedrückt werden.

$$-\frac{dc_A}{dt} = (\Phi_{AB} + \Phi_{AC}) \cdot \chi_A \cdot Q_{\text{abs}} \quad (19)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = [(\Phi_{AB} \cdot \chi_A) - (\Phi_{BC} \cdot \chi_B)] \cdot Q_{\text{abs}} \quad (20)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = (\Phi_{AC} \cdot \chi_A + \Phi_{BC} \cdot \chi_B) \cdot Q_{\text{abs}} \quad (21)$$

$$\chi_A = \epsilon_A c_A / (\epsilon_A c_A + \epsilon_B c_B + \epsilon_C c_C) \quad \text{etc.}$$

$$Q_{\text{abs}} = \text{Lichtabsorptionsrate} [\text{Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Von diesen Gleichungen ausgehend, lassen sich nach *F. Mark*^[262] die Konzentrationen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (**A**), $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2** = **B**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1** = **C**) als implizite Funktionen der vom System absorbierten Lichtmenge, der Quantenausbeuten für die einzelnen Teilreaktionen und der Extinktionskoeffizienten der drei Komplexe bei der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes darstellen (Gl. 22 bis Gl. 24). Diese gelten für den Fall, dass zu Beginn weder **B** noch **C** in der Lösung vorhanden sind, d. h. $c_B^0 = 0$ und $c_C^0 = 0$. Zur Vereinfachung sind die Konzentrationen und die absorbierte Lichtmenge auf die Ausgangskonzentration des Eduktes **A** normiert.

$$\tilde{c}_A = c_A / c_A^0 \quad \tilde{c}_B = c_B / c_A^0 \quad \tilde{c}_C = c_C / c_A^0 \quad \tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$$

$$u_1(1 - \tilde{c}_A) + u_2(1 - \tilde{c}_A^{(\beta)}) - \varepsilon_c \ln(\tilde{c}_A) = \varepsilon_A (\Phi_{AB} + \Phi_{AC}) \cdot \tau \quad (22)$$

$$\tilde{c}_B = \tilde{c}_A \cdot q[(\tilde{c}_A)^{(\beta-1)} - 1] \quad (23)$$

$$\tilde{c}_c = 1 - \tilde{c}_A - \tilde{c}_B \quad (24)$$

$$u_1 = (\varepsilon_A - \varepsilon_C) - \frac{(\varepsilon_B - \varepsilon_C)}{(1 - \beta)} \cdot \frac{\Phi_{AB}}{(\Phi_{AB} + \Phi_{AC})}$$

$$u_2 = \frac{1}{\beta(1 - \beta)} \cdot \frac{\Phi_{AB}}{(\Phi_{AB} + \Phi_{AC})} (\varepsilon_B - \varepsilon_C)$$

$$\beta = \frac{\varepsilon_B \Phi_{BC}}{\varepsilon_A (\Phi_{AB} + \Phi_{AC})}$$

$$q = \frac{1}{(1 - \beta)} \cdot \frac{\Phi_{AB}}{(\Phi_{AB} + \Phi_{AC})}$$

Beginnend mit plausiblen Schätzwerten für die Quantenausbeuten Φ_{AB} , Φ_{AC} und Φ_{BC} werden die Gleichungen (22) bis (24) benutzt, um die Konzentrationen (\tilde{c}_i) als Funktion der absorbierten Lichtmenge (τ)^[263] zu berechnen. In einem iterativen Verfahren^[264] werden die Quantenausbeuten solange variiert, bis die bestmögliche Anpassung der berechneten Konzentrationen an die experimentellen Daten erreicht ist.

Auf diese Weise erhält man mit den Messdaten aus Tabelle 14 (Exp. 1, 6-15) die im Schema 14 genannten Quantenausbeuten. In Abbildung 30 sind die Konzentrationen \tilde{c}_i als Funktion von τ dargestellt.

Schema 14

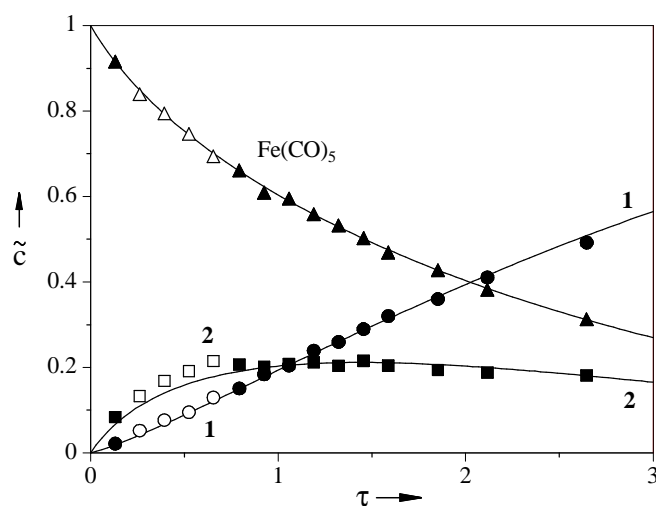
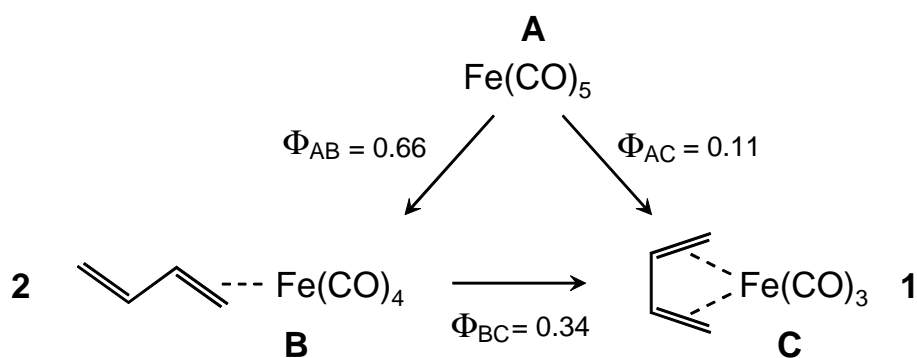


Abbildung 30: Verlauf der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,3-Butadien zu $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) durch kontinuierliche Belichtung (313 nm) in Cyclohexanlösung (siehe Tabelle 14).

Die ausgefüllten Symbole (\blacktriangle \blacksquare \bullet) stellen die experimentell bestimmten Konzentrationen aus Messungen mit 100 ± 2 % Massenbilanz dar, während die Kurven den Konzentrationsverlauf wiedergeben, der mit den durch iterative Anpassung an diese Messwerte bestimmten Quantenausbeuten (Schema 14) und den in Abbildung 28 angegebenen Extinktionskoeffizienten ϵ_{313} berechnet wurde. Der Vollständigkeit halber sind auch die Messdaten eingezeichnet (\triangle \square \circ), die nicht bei der Bestimmung der Quantenausbeuten berücksichtigt wurden.

Die Summe der ermittelten Quantenausbeuten für die Überführung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**), $\Phi_{-A} = \Phi_{AB} + \Phi_{AC} = 0.77$, stimmt gut mit den Literaturdaten für die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit anderen Liganden zu Produktgemischen aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ überein. So wurden z.B. für die Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit (*E*)-Cycloocten^[114,275] oder Trimethylphosphin^[265] Quantenausbeuten von $\Phi_{-A} = 0.81$ bzw. 0.80 ermittelt.

Befriedigend ist auch die Übereinstimmung der sich aus Φ_{AB} und Φ_{AC} ergebenden Anteile für die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) (86 %) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (14 %) mit der durch Einzelblitzphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Butadien (Abbildung 29) erhaltenen Produktverteilung (80 % **2** und 20 % **1**).

Zur Kontrolle von Φ_{BC} wurde diese Quantenausbeute in einer separaten Messreihe auch durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) unter gleichen Bedingungen (313 nm) bestimmt. Auch hier wurde der Reaktionslösung überschüssiges 1,3-Butadien (130 mM) zugesetzt, obwohl dieses hier nicht als Reaktant beteiligt ist. Dies war aber zur Stabilisierung von **2** notwendig, das sich ohne diesen Zusatz sogar unter thermisch milden Bedingungen (Raumtemperatur) teilweise unter Bildung von **1** und anderen Produkten zersetzt.

Die gemessenen Konzentrationen von Edukt und Produkt, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (Schema 15), sowie die absorbierten Lichtmengen sind in Tabelle 15 (exp. Teil) aufgelistet. Die Materialbilanz ist durchweg befriedigend und liegt selbst bei nahezu 80 % Umsatz noch bei 96 %.

Zur korrekten Beschreibung des Reaktionsverlaufs von **2** nach **1** ist auch hier die innere Lichtfilterwirkung des Produktes zu berücksichtigen, die in der Differentialgleichung (25) durch den „Lichtmolenbruch“ $\chi_B = \epsilon_B c_B / (\epsilon_B c_B + \epsilon_C c_C)$ ausgedrückt wird.

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = \Phi \cdot \chi_B \cdot Q_{\text{abs}} \quad (25)$$

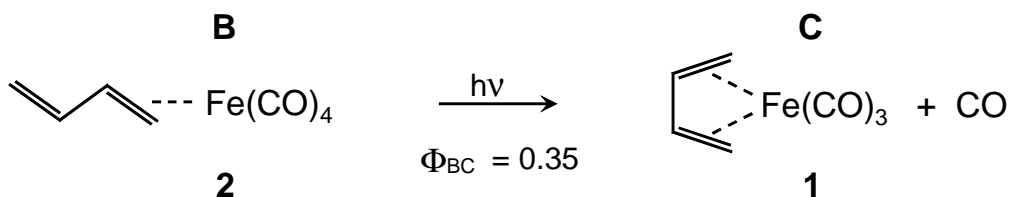
Mit der Randbedingung $c_C^0 = 0$ erhält man daraus durch Integration eine schon von *Schläfer*^[266] angegebene Formel zur Berechnung der Quantenausbeute, die durch Normierung der Konzentrationen und der absorbierten Lichtmenge auf die Anfangskonzentration c_B^0 die Form von Gl. (26) annimmt.

$$\Phi_{BC} = \frac{1}{\epsilon_B \cdot \tau} \left[(\epsilon_B - \epsilon_C)(1 - \tilde{c}_B) + \epsilon_C \ln \frac{1}{\tilde{c}_B} \right] \quad (26)$$

$$\tilde{c}_C = 1 - \tilde{c}_B \quad (27)$$

Diese wurde, unter Einbeziehung der Stöchiometriebedingung Gl. (27), benutzt, um aus den Messpunkten mit 100 ± 2 % (Tabelle 15, Exp. 1-6, 9, 11 und 15) Φ_{BC} iterativ zu bestimmen. Das in Schema 15 angegebene Ergebnis, $\Phi_{BC} = 0.35$, ist in guter Übereinstimmung mit dem Resultat aus der durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Butadien erhaltenen Messreihe ($\Phi_{BC} = 0.34$, Schema 14).

Schema 15



In Abbildung 31 sind die Konzentrationen des Eduktes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) und des Produktes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) als Funktion von τ dargestellt.

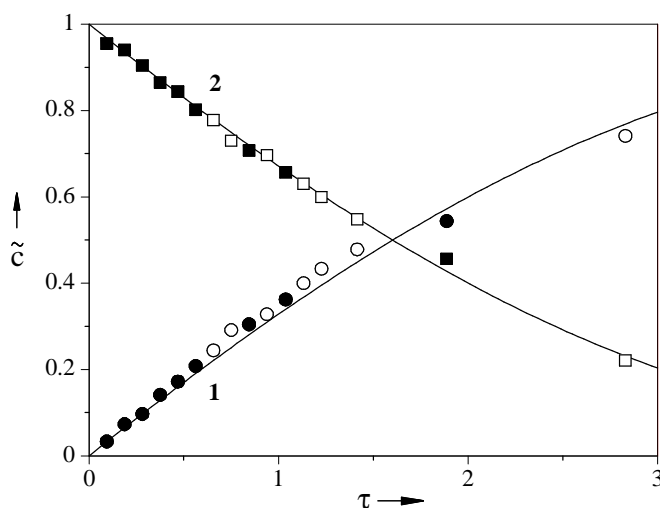


Abbildung 31: Verlauf der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) durch kontinuierliche Belichtung (313 nm) in 1,3-butadienhaltiger (130 mM) Cyclohexanlösung (siehe Tabelle 15).

Die ausgefüllten Symbole (■●) stellen die experimentell bestimmten Konzentrationen aus Messungen mit 100 ± 2 % Massenbilanz dar, während die Kurven den Konzentrationsverlauf wiedergeben, der mit der durch iterative Anpassung an diese Messwerte bestimmten Quantenausbeute ($\Phi_{\text{BC}} = \Phi_{21} = 0.35$, Schema 15) und den in Abbildung 28 angegebenen Extinktionskoeffizienten ϵ_{313} berechnet wurde. Der Vollständigkeit halber sind auch die Messdaten eingezeichnet (□○), die nicht bei der Bestimmung der Quantenausbeute berücksichtigt wurden.

Die im Vergleich zur CO-Abspaltung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ deutlich geringere Quantenausbeute für die Eliminierung von CO aus **2** dürfte darauf zurückzuführen sein, dass im letzteren Fall die Abspaltung des η^2 -koordinierten Diens als lichtverbrauchende Konkurrenzreaktion auftritt. Diese führt aber letztlich zu keiner Konzentrationsänderung, weil das dabei erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ sofort wieder durch das in großem Überschuß anwesende Dien unter Rückbildung des Eduktes **2** abgefangen wird.

3.3.3 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 1,3-Butadien: Produktbeobachtung mittels schneller IR-Spektroskopie

Wie in den vorhergehenden Abschnitten mittels FT-IR-Spektroskopie gezeigt wurde (Abbildung 29 und Abbildung 30), existiert ein direkter Weg von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu dem zweifach substituierten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**), der den zweistufigen Reaktionsablauf über den Tetracarbonyl-Komplex **2** ergänzt, Schema 13 und Schema 14.

Photonen im Wellenlängenbereich von 300 nm liefern in der Tat mehr als genügend Energie (ca. $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), um aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ über die Eliminierung von einem CO hinaus noch ein zweites CO abzuspalten.^[267,268,269,270,271] Solch eine mehrfache CO-Abspaltung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach Absorption von nur einem Photon ist allerdings bislang experimentell nur für die Gasphase belegt.^[167,268,269,270,272]

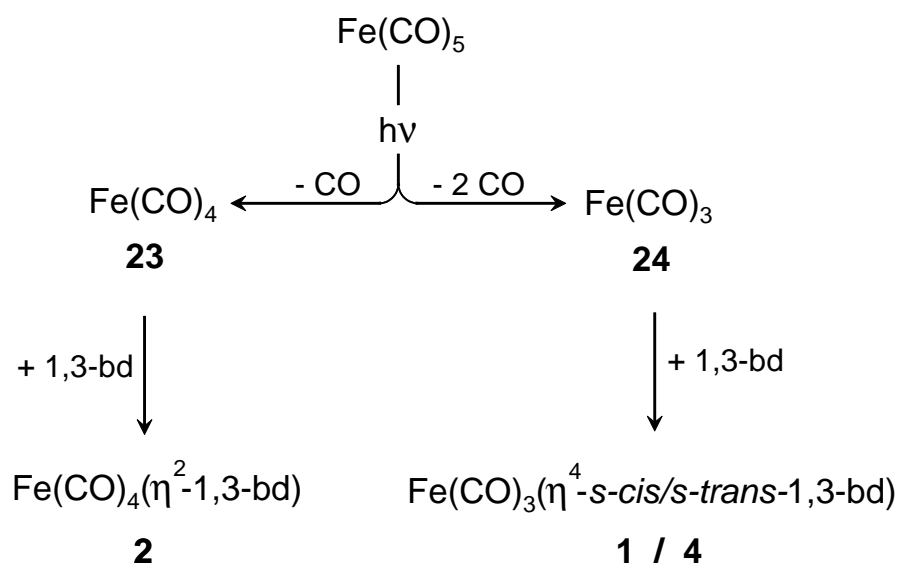
In kondensierten Medien hingegen soll nach bisheriger Auffassung das primär gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment seine überschüssige Energie so schnell an die Umgebung abgeben, dass spontan kein weiteres CO mehr eliminiert wird.^[273] So wird durch die Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Tieftemperatur-Matrices zunächst nur das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ gebildet,^[58,59] das sich anschließend durch Sekundärphotolyse in das zweifach ungesättigte $\text{Fe}(\text{CO})_3$ überführen lässt.^[59,274] Auch bei der in organischen Lösungsmitteln durchgeführten Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde bisher mittels schneller IR-Spektroskopie nur das Tetracarbonyl-Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (solv = Benzol, Cyclohexan)^[160,275] als einziges Photoprodukt nachgewiesen.

Bei der Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart potentieller Liganden L erscheint jedoch neben $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ gelegentlich auch zweifach substituiertes $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ als Ein-Photon-Produkt.^[117,265,275,276] Als Erklärung dafür wurde postuliert,^[265,276] dass photolytisch erzeugtes $^3[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[277] durch L zunächst unter Bildung von $^3[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ abgefangen wird. Dieses soll dann, sofern es nicht zum Singlet-Grundzustand relaxiert, durch spontanen Verlust von CO in $^3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}]$ übergehen, ein zweites L addieren und dabei gleichzeitig in $^1[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ übergehen. Während hierbei das Lösungsmittel außer Betracht bleibt, wird nach einem alternativen Vorschlag^[275] das $^3[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ zunächst in $^1[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})]$ überführt, aus dem dann durch Reaktion mit L entweder das Lösungsmittelmolekül unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ verdrängt wird, oder CO durch L substituiert und erst dann das Lösungsmittelmolekül durch ein zweites L ersetzt wird.

Diese komplizierten mechanistischen Überlegungen erübrigen sich aber nach neueren Befunden im Rahmen der vorliegenden Arbeit.^[166] Wie weiter unten geschildert (Abschnitt

3.3.5.1), lässt sich nach Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Cyclohexanlösung neben dem schon bekannten $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) auch das Tricarbonyl-Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ (**24**) als direktes Photoprodukt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mittels schneller IR-Spektroskopie nachweisen, sofern keine potentiellen Liganden außer CO anwesend sind. Durch zugesetztes 1,3-Butadien werden beide Fragmente aber sehr schnell abgefangen, Schema 16.

Schema 16^[252]



Ein 1.5 μs nach der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 1,3-Butadien aufgenommenes IR-Differenzspektrum (Abbildung 32) zeigt erwartungsgemäß den Tetracarbonyl-Komplex **2** als Hauptprodukt, dessen Intensitätsmuster (zum Vergleich siehe Abbildung 27C) jedoch durch teilweise Überlappung mit der niederfrequenten Ausbleichbande des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (E' , zum Vergleich siehe Abbildung 27B) verfälscht ist.

Weitere Produktbanden sind den $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})$ -Komplexen **1** und **4** zuzuordnen, wobei der letztere zu diesem frühen Zeitpunkt allerdings bei weitem überwiegt. Darin spiegelt sich das Konformerengleichgewicht des freien 1,3-Butadiens^[278,279] wieder, d. h. das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$ wird im wesentlichen durch die vorherrschende *s-trans*-Form des freien 1,3-Butadiens abgefangen, Schema 17.^[280]

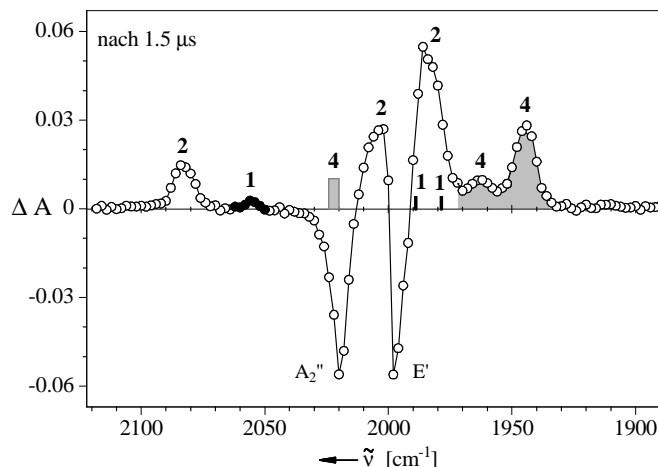
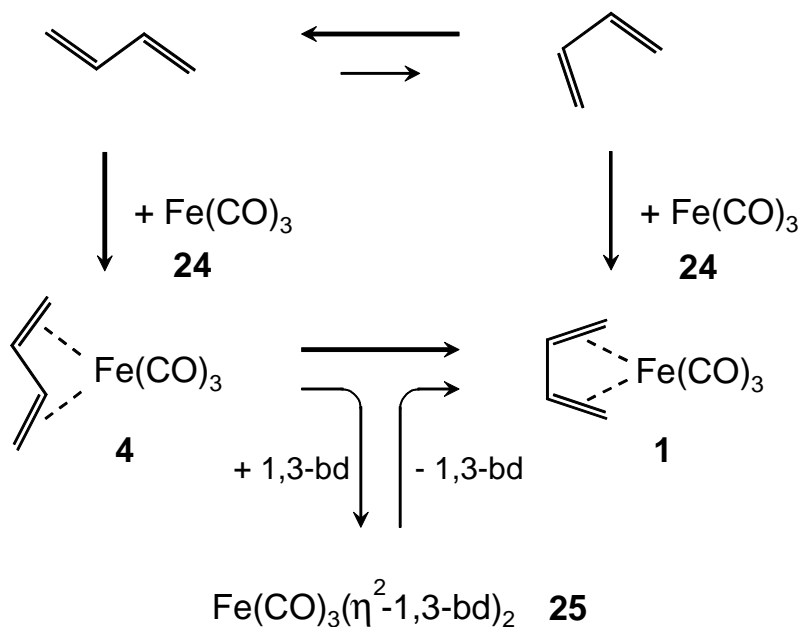


Abbildung 32: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum 1.5 μs nach Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1.5 mM) mit 1,3-Butadien (130 mM) in Cyclohexanlösung unter Argonatmosphäre bei 25°C (100 μs Gesamtmesszeit): Ausbleichbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2020/ 1998 cm^{-1}) sowie Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) (2084/2004/1984 cm^{-1}), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**, schattierter Bereich, 1962/1944 cm^{-1}) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**, ●, 2056 cm^{-1}). Durch Überlappung verdeckte Banden von **4** (2024 cm^{-1}) und **1** (1988/1978 cm^{-1}) sind durch Balken gekennzeichnet.

Schema 17^[252]



Von dem Produkt $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) sind nur die beiden schattiert dargestellten $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1962 und 1944 cm^{-1} im Spektrum zu sehen. Die bei 2024 cm^{-1} zu erwartende dritte Absorption (siehe Abbildung 7) ist durch Überlappung mit der Ausbleichbande von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 2020 cm^{-1} ausgelöscht. Ihre Position ist durch einen grau dargestellten Balken markiert.

Von dem zunächst nur in geringer Konzentration vorhandenen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**) ist nur die hochfrequente $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2056 cm^{-1} im Spektrum schwach erkennbar. Die beiden niederfrequenten, bei 1988 und 1978 cm^{-1} zu erwartenden Banden (vergleiche Abbildung 27D) sind durch die starke Absorption von **2** in diesem Bereich maskiert. Ihre Position ist durch zwei Balken gekennzeichnet.

Während der gesamten Messdauer dieses Versuchs ($100\text{ }\mu\text{s}$) bleibt das in Abbildung 32 gezeigte Differenzspektrum unverändert erhalten. Signifikante spektrale Veränderungen finden erst im ms-Zeitbereich statt.

Dies zeigt sich in einem weiteren Versuch mit 20 ms Gesamtmesszeit (Abbildung 33). Ein zu Beginn (0.1 ms nach dem Photolyseblitz) registriertes Differenzspektrum (Abbildung 33A) weist das gleiche Bandenmuster wie nach $1.5\text{ }\mu\text{s}$ auf. Danach verschwindet das $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) allmählich unter Bildung von zusätzlichem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-cis-1,3-bd})$ (**1**). Dies wird durch die in Abbildung 33C/D dargestellten $\Delta A(t)$ -Kurven exemplarisch illustriert. Die Auswertung dieser Kurven (und 30 weiterer Messungen bei anderen Wellenzahlen) ergab eine Geschwindigkeitskonstante $k = 248 (\pm 26)\text{ s}^{-1}$. Nach 18 ms (Abbildung 33B) ist **4** vollständig verschwunden, und die $\nu(\text{CO})$ -Absorption von **1** bei 2056 cm^{-1} ist entsprechend angestiegen. Die beiden niederfrequenten Absorptionen von **1** sind nach wie vor durch die starke Produktbande von **2** bei 1984 cm^{-1} maskiert. Die Konzentration an **2** ändert sich nicht, wie die gleich bleibende Höhe der Banden bei 2084 und 2004 cm^{-1} erkennen läßt.

Es finden sich mehrere Indizien dafür, dass neben der direkten Überführung von **4** in **1** ein nennenswerter Anteil zunächst mit dem in großem Überschuß anwesenden freien 1,3-Butadien zu einer Zwischenstufe des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})_2$ (**25**) abreagiert, die dann unter Bildung von weiterem **1** zerfällt, Schema 17.

Durch den zusätzlichen Prozess $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{25}$ lässt sich erklären, dass **4** unter den vorliegenden Bedingungen erheblich schneller verschwindet als unter CO-Atmosphäre in Abwesenheit von freiem 1,3-Butadien ($k = 77\text{ s}^{-1}$; Abbildung 7), wo als konkurrierende Nebenreaktion zu der Umlagerung $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{1}$ das Abfangen von **4** durch CO unter Bildung von **2** (Schema 5) auf dem Weg über die Spezies **6** (Schema 3) nur wenig ins Gewicht fällt. Dementsprechend wird in einem Vergleichsversuch unter CO-Atmosphäre mit $k = 274 (\pm 26)\text{ s}^{-1}$ nahezu die gleiche

Geschwindigkeitskonstante gemessen wie unter Argonatmosphäre. Der Zusatz von Kohlenmonoxid vermindert jedoch die beobachtete Menge des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes **4** im Verhältnis zum Hauptprodukt **2** (Schema 16) um den Faktor 0.6 bis 0.7.

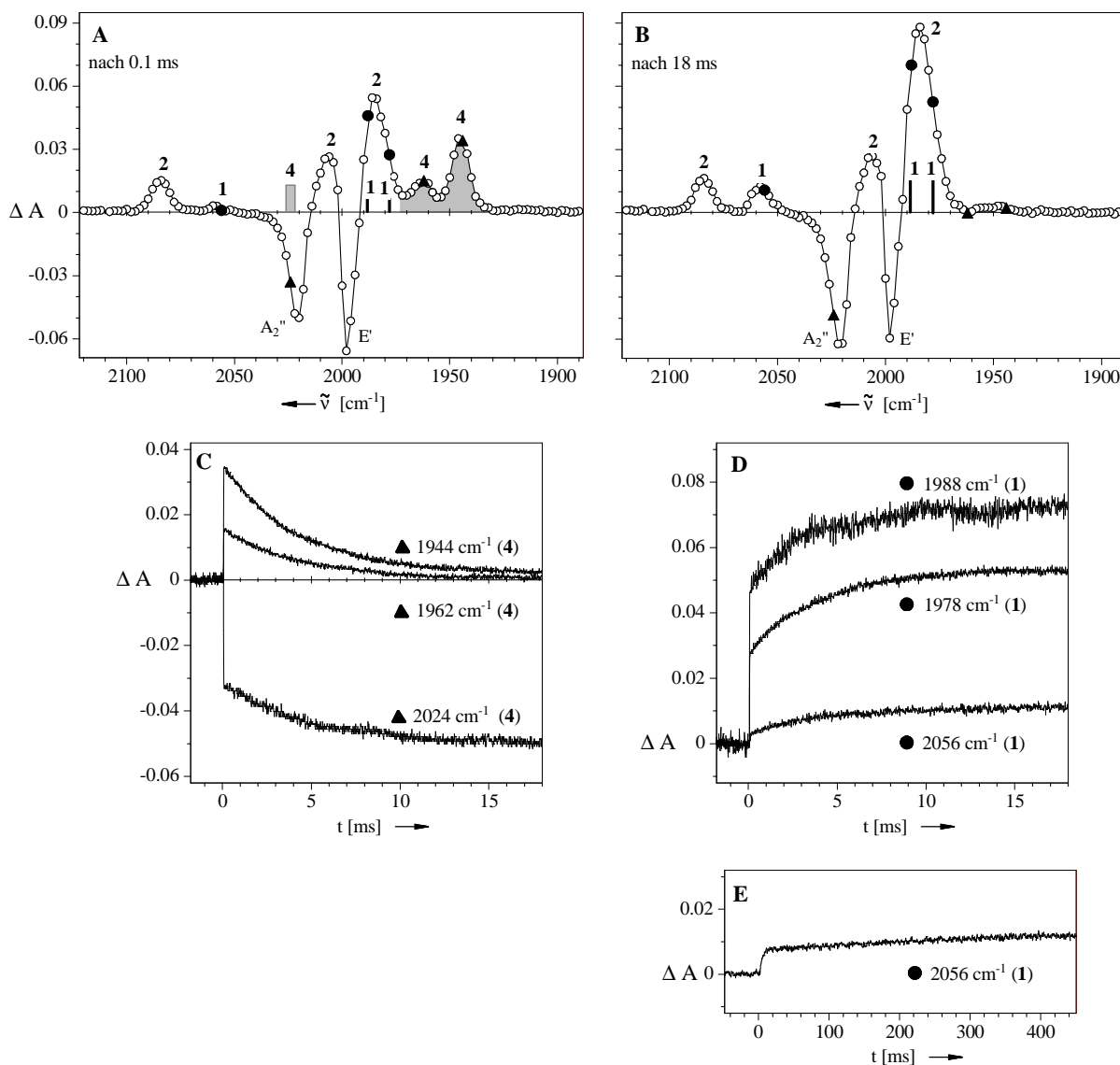


Abbildung 33: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1.5 mM) mit 1,3-Butadien (130 mM) in Cyclohexanlösung unter Argonatmosphäre bei 25 °C (20 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 0.1 ms mit den Ausbleichbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2020/ 1998 cm^{-1}) sowie Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) (2084/2004/1984 cm^{-1}), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**, schattierter Bereich, 1962/1944 cm^{-1}) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**, ●, 2056 cm^{-1}); durch Überlappung verdeckte Banden von **4** (2024 cm^{-1}) und **1** (1988/1978 cm^{-1}) sind durch Balken gekennzeichnet. \Rightarrow (B) Spektrum nach 18 ms. \Rightarrow (C) $\Delta A(t)$ -Kurven bei den $\nu(\text{CO})$ -Maxima von **4** (vgl. Abbildung 7). \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven bei den $\nu(\text{CO})$ -Maxima von **1** (vgl. Abbildung 27D). \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurve von **1** bei 2056 cm^{-1} (500 ms Gesamtmesszeit).

Ein spektroskopischer Hinweis auf die Zwischenstufe **25** findet sich in Abbildung 33B. Für das enorme Anwachsen der Absorption bei ca. 1984 cm^{-1} können die beiden niederfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1** bei 1988 cm^{-1} und 1978 cm^{-1} nicht allein verantwortlich sein. Anscheinend wächst hier zusätzlich eine weitere starke Produktbande heran. Die Annahme, dass es sich dabei um die intensivste $\nu(\text{CO})$ -Absorption eines Komplexes vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})_2$ (**25**) handelt, gründet sich auf einen Vergleich mit den Literaturangaben für das analoge $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-ethen})_2$ [$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2060\text{ (s)}, 1988\text{ (sh)}, \text{ und } 1981\text{ (sst)}\text{ cm}^{-1}$; in Methylcyclohexan].^[281] Ähnliche CO-Streckschwingungsmuster, wenngleich zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben, sind auch von anderen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-olefin})_2$ -Komplexen bekannt.^[112,113,236, 282]

Die thermische Stabilität von **25** sollte ähnlich gering sein wie die der analogen Komplexe anderer Olefine,^[112,281] mit Ausnahme des (*E*)-Cyclooctens.^[113,114] Es zerfällt durch intramolekulare Verdrängung eines der beiden $\eta^2\text{-1,3-Butadien}$ -Liganden unter Bildung von weiterem **1**, Schema 17. Die Konzentration von **1** hat auch nach 500 ms noch nicht ihren Endwert erreicht, wie die in Abbildung 33E dargestellte $\Delta A(t)$ -Kurve zeigt. Somit erfolgt die Bildung von **1** in insgesamt drei Schüben.

Wann der letzte dieser Prozesse vollständig abgeschlossen ist, lässt sich nicht genau angeben. Das in Abbildung 29 gezeigte FT-IR-Differenzspektrum belegt jedoch, dass der Zeitrahmen ca. 2 min nicht überschreitet, denn zu diesem Zeitpunkt sind keine der vorstehend beschriebenen Zwischenprodukte mehr sichtbar.

3.3.4 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-butadien})$ (**2**)

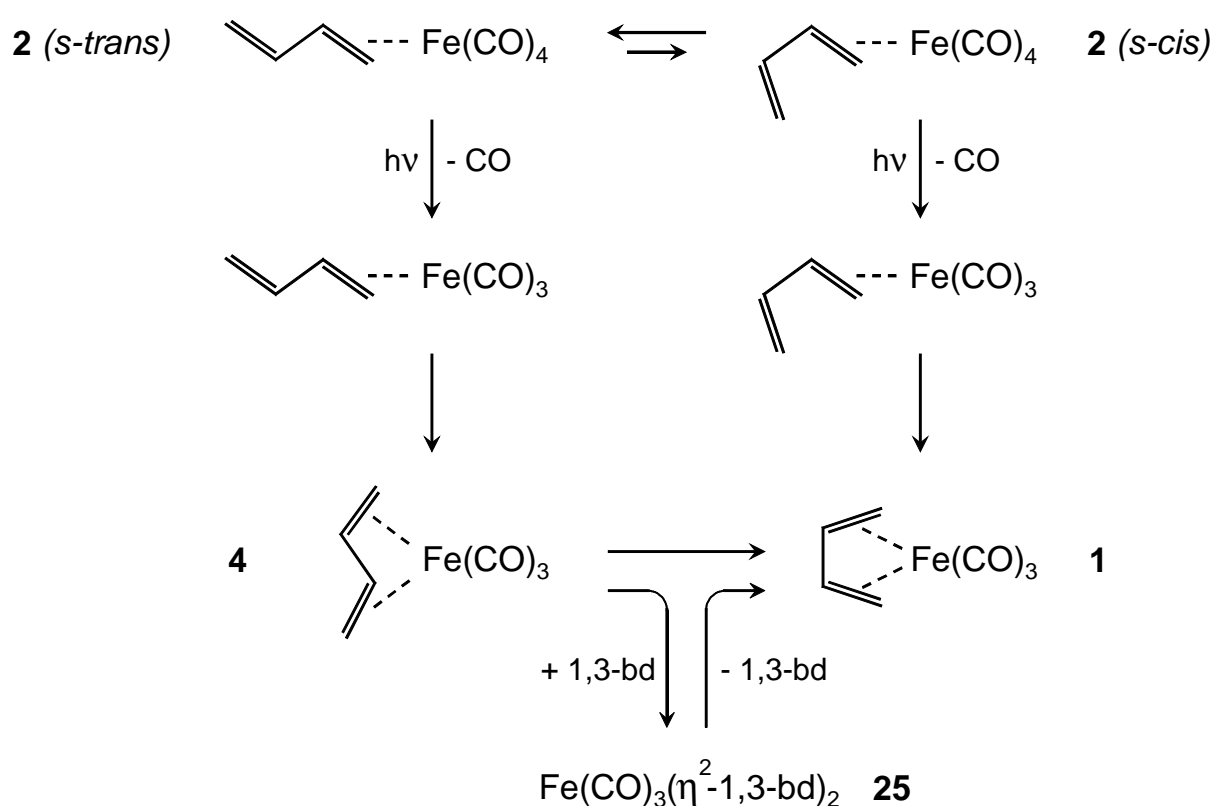
In Analogie zu den Bedingungen bei der kontinuierlichen Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-butadien})$ (**2**) zwecks Bestimmung der Quantenausbeute für die Überführung in $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) (Schema 15, Abbildung 31) wurde auch die Blitzlichtphotolyse in Gegenwart von überschüssigem 1,3-Butadien durchgeführt.

Das in Abbildung 34A gezeigte IR-Differenzspektrum gibt die Situation $2\text{ }\mu\text{s}$ nach dem Photolyseblitz wieder. Zu diesem Zeitpunkt hat sich erst eine kleine Menge $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**, ●) gebildet, das an Hand der hochfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2054 cm^{-1} erkennbar ist. Die bei 1978 und 1988 cm^{-1} zu erwartenden zwei niederfrequenten Absorptionen von **1** sind durch Überlappung mit einer der drei Ausbleichbanden des Eduktes **2** ausgelöscht. Zur

Verdeutlichung sind deren Positionen in der Abbildung durch zwei Balken (|) gekennzeichnet. Die schattiert dargestellten drei starken Produktbanden bei 2024/1962/1944 cm^{-1} sind dem Isomer $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) zuzuordnen, das schon aus dem vorhergehenden Abschnitt sowie aus der Blitzlichtphotolyse von **1** (Abschnitt 3.1) als langlebiger Transient bekannt ist (Abbildung 7).

Das gleichzeitige Erscheinen von **4** als Hauptprodukt und **1** als Nebenprodukt unmittelbar nach der Photolyse von **2** wird plausibel, wenn man annimmt, dass das η^2 -koordinierte 1,3-Butadien in **2** zwar überwiegend in der *s-trans*-Konformation, zu einem kleineren Teil jedoch auch in der *s-cis*-Konformation vorliegt. In diesem Fall sollte die photolytische CO-Abspaltung zwei verschiedene $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ -Fragmente liefern, die dann durch Koordination der freien Vinylereinheit an das Metallzentrum in **4** bzw. **1** übergehen, Schema 18, sofern dieser Prozess schnell ist im Vergleich zur Drehung um die zentrale C–C Bindung des Diens.

Schema 18^[252]



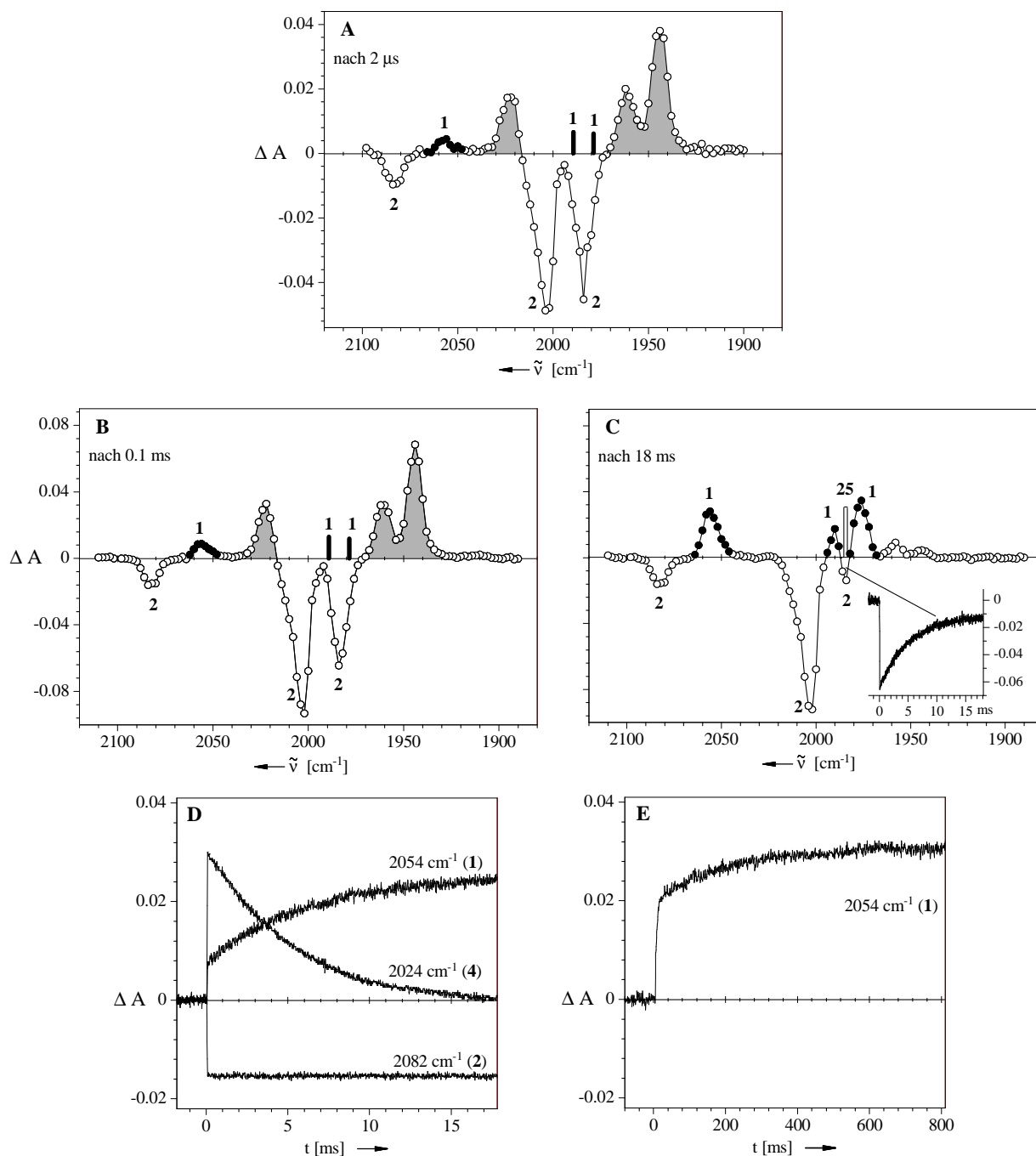


Abbildung 34: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) (0.5 mM) in Cyclohexan in Gegenwart von 1,3-Butadien (85 mM) unter Argonatmosphäre bei 25°C. \Rightarrow (A) Spektrum nach 2 μ s (100 μ s Gesamtmesszeit) mit den Ausbleichbanden von **2** bei 2082, 2002 und 1984 cm^{-1} und den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) (schattierte Fläche) bei 2024/1962/1944 cm^{-1} , sowie von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) (●) bei 2054 cm^{-1} . Zur Verdeutlichung von Überlappungseffekten sind die Positionen der beiden langwelligeren Banden von **1** (1978/1988 cm^{-1}) durch zwei Balken (|) gekennzeichnet. \Rightarrow (B) Spektrum nach 0.1 ms (20 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (C) Spektrum nach 18 ms mit den Ausbleichbanden von **2** und den Produktbanden von **1** bei 2054/ 1990/1976 cm^{-1} (●). \Rightarrow (D/E) $\Delta A(t)$ -Kurven von **1**, **2** und **4** bei den angegebenen Wellenzahlen.

Das unmittelbar nach dem Laserpuls registrierte $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum (Abbildung 34A) bleibt zunächst eine Zeitlang unverändert (Abbildung 34B), bevor die η^4 -*s-trans*-1,3-bd $\rightarrow \eta^4$ -*s-cis*-1,3-bd Umlagerung einsetzt, durch die **4** in das stabilere **1** überführt wird.

Die Konzentrationsabnahme von **4** unter gleichzeitiger Bildung von zusätzlichem **1** wird durch die in Abbildung 34D dargestellten $\Delta A(t)$ -Kurven exemplarisch illustriert. Dabei ergab die Auswertung dieser Kurven (und 30 weiterer Messungen bei anderen Wellenzahlen) eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 185 (\pm 10) \text{ s}^{-1}$. In dem nach 18 ms aufgenommenen IR-Differenzspektrum (Abbildung 34C) ist das 3-Banden-Muster von **4** vollständig verschwunden, und wegen der erheblichen Zunahme von **1** sind nun sämtliche drei Banden dieses Produktes sichtbar.

Damit ist aber das Reaktionsgeschehen noch nicht vollständig beschrieben. Neben der direkten Überführung von **4** in **1** wird ein beträchtlicher Anteil zunächst mit dem in großem Überschuß anwesenden freien 1,3-Butadien zu der Zwischenstufe des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})_2$ (**25**) abreagieren, die dann unter Bildung von weiterem **1** zerfällt, Schema 18.

Der auch schon bei der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von überschüssigen 1,3-Butadien beobachtete Prozess **4** \rightarrow **25** beschleunigt auch hier das Verschwinden von **4** ($k = 185 \text{ s}^{-1}$) im Vergleich zur Kinetik ohne Zusatz von freiem 1,3-Butadien ($k = 77 \text{ s}^{-1}$, Abbildung 7). Allerdings ist auf Grund der etwas geringeren Konzentration an 1,3-Butadien (85 mM) in der Cyclohexanlösung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) die Reaktion **4** \rightarrow **1** nicht ganz so schnell wie bei der photoinduzierten Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,3-Butadien (130 mM) im gleichen Lösungsmittel.

Der spektroskopische Hinweis auf die Zwischenstufe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})_2$ (**25**) wird in der Abbildung 34C gegeben. Während die Ausbleichbanden von **2** bei 2082 und 2002 cm^{-1} unverändert bleiben, geht das Ausbleichen bei 1984 cm^{-1} fast bis zur Nulllinie zurück. Damit wird bestätigt, dass hier, wie in der Abbildung schematisch angedeutet, eine starke Produktbande eines Komplexes vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-olefin})_2$ ^[281] heranwächst, die das Ausbleichen von **2** weitgehend aufhebt.

Die intramolekulare Verdrängung eines der beiden η^2 -1,3-Butadien-Liganden aus **25** unter Bildung von weiterem **1** zieht sich über einen längeren Zeitraum hin. Auch nach 1 s hat die Konzentration von **1** noch nicht ihren Endwert erreicht, wie die in Abbildung 34E dargestellte $\Delta A(t)$ -Kurve zeigt. Ein mittels konventioneller FT-IR-Spektroskopie ca. 2 min nach der Blitzlichtphotolyse aufgenommenes Differenzspektrum (Abbildung 35) gibt keinen Hinweis mehr auf die Spezies **25**, denn es zeigt ein Ausbleichmuster, das mit dem $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsspektrum von **2** (Abbildung 27C) hinsichtlich der Intensitäten aller Banden gut

übereinstimmt. Das gleiche gilt auch für das Intensitätsmuster des Produkts **1** (vgl. Abbildung 27D), das in insgesamt drei Schüben gebildet wird, Schema 18.

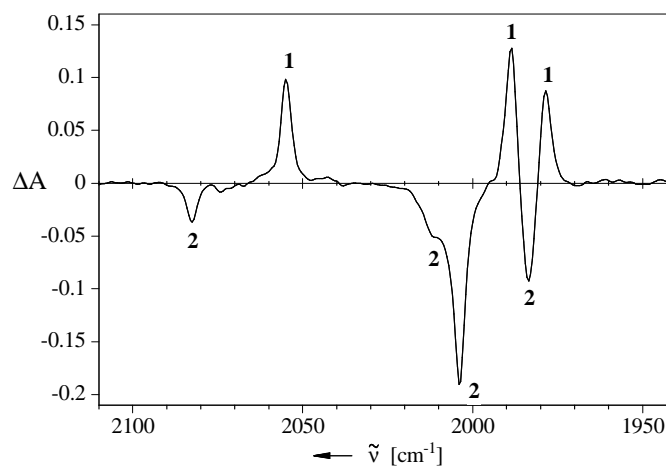


Abbildung 35: FT-IR-Differenzspektrum nach Einzelblitz-Photolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$, 95 mJ) einer Cyclohexanlösung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**, 0.5 mM) und 1,3-Butadien (85 mM) in einer IR-Küvette ($d = 1 \text{ mm}$) mit den Ausgleichbanden von **2** und den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**).

3.3.5 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Abwesenheit von 1,3-Butadien

Die bei der photoinduzierten Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,3-Butadien gemachten Beobachtungen (Abschnitt 3.3.3) lassen sich am einfachsten damit erklären, dass, entgegen der bisherigen Auffassung,^[273] neben dem Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) auch die zweifach ungesättigte Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ (**24**) als primäres Photoprodukt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Lösung auftritt, Schema 16. Beide Fragmente werden jedoch durch das in großem Überschuß vorhandene Dien so schnell abgefangen, dass sie sich der direkten Beobachtung entziehen. Wie nachfolgend gezeigt wird, gelingt der Nachweis jedoch, wenn außer Kohlenmonoxid kein weiterer potentieller Ligand zugegen ist.

3.3.5.1 Nachweis und Reaktivität von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$: zwei Wege zum $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die Versuche wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel durchgeführt, und zwar vorzugsweise in CO-gesättigter Lösung, in der insgesamt klarere Ergebnisse erhalten wurden als unter Argonatmosphäre.

Das in Abbildung 36A dargestellte $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum gibt die Situation zu einem Zeitpunkt (0.4 μs) wieder, der noch innerhalb der Ansprechzeit des Detektionssystems liegt. Es zeigt neben den Ausbleichbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2020/1998 cm^{-1}) ein Produktspektrum, das durch das schon früher in Cyclohexan beobachtete 4-Bandenmuster von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ ^[275] (**23**; 2084/1986/1970/1950 cm^{-1} ; ●) dominiert wird. Die Zuordnung basiert auf der großen Ähnlichkeit mit den aus Tieftemperatur-Matrices bekannten $\nu(\text{CO})$ -Spektren der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Q})$ ^[59] (Q = CH_4 , Xe, Kohlenwasserstoff-Glas) mit C_{2v} Symmetrie (4 CO-Streckschwingungen: 2 A_1 , B_1 , B_2).

Aus den relativen Intensitäten der CO-Streckschwingungen von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_4)$, das als eine Singulett-Spezies angesehen wird,^[60] ließ sich die in Abbildung 37 gezeigte Struktur herleiten,^[59] die im wesentlichen auch für das in Cyclohexan beobachtete $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) zutreffen sollte.

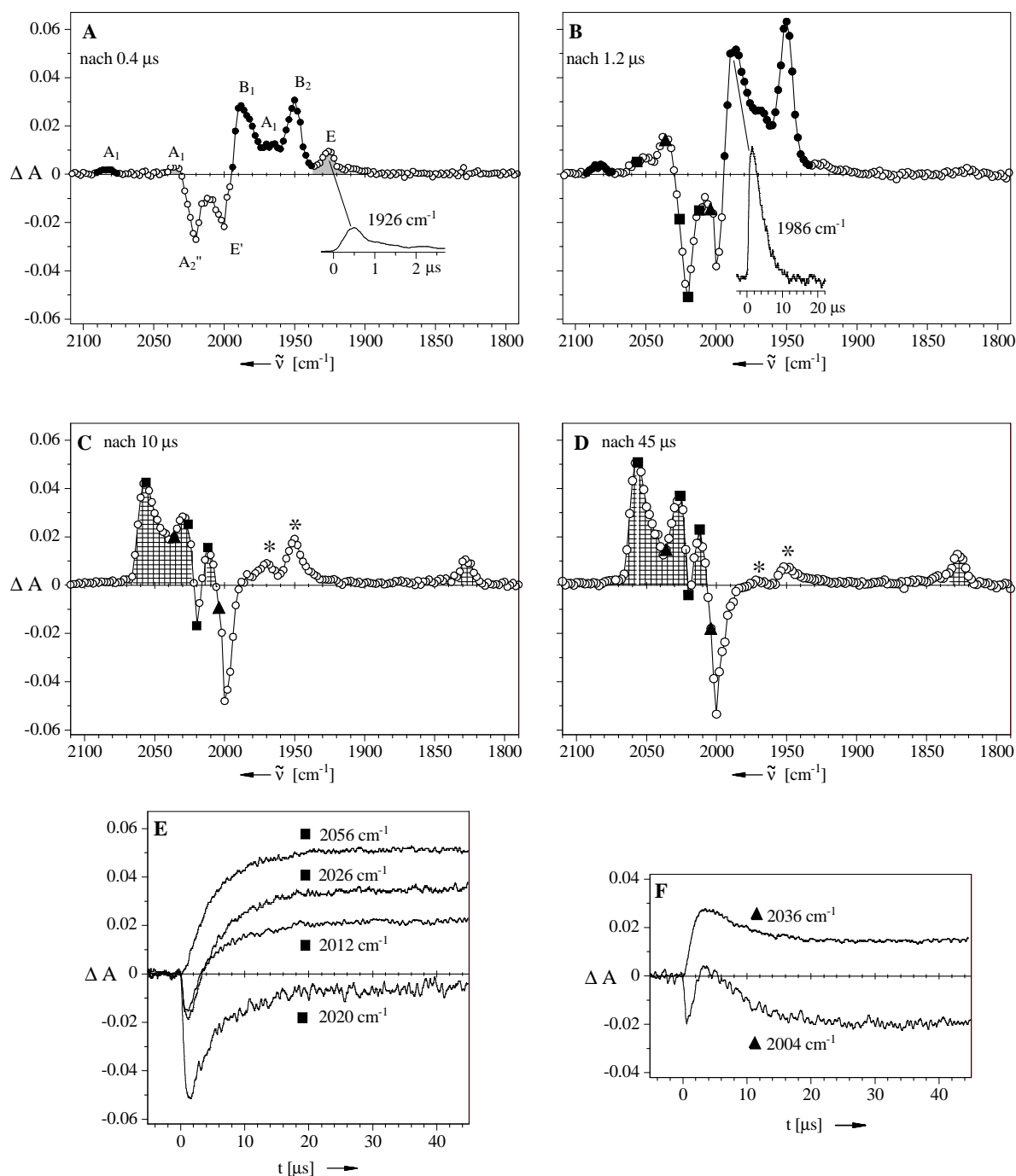


Abbildung 36: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2mM) in CO-gesättigter Cyclohexanlösung bei 25°C . \Rightarrow (A) Spektrum nach $0.4 \mu\text{s}$ mit den Ausbleichbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [$2020(\text{A}_2'')/1998(\text{E}')$ cm^{-1}] und den Absorptionen der Fragmente $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ [**23**; $2084(\text{A}_1)/1986(\text{B}_1)/1970(\text{A}_1)/1950(\text{B}_2)$ cm^{-1} ; ●] und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ [**24**; $2036(\text{A}_1)/1926(\text{E})$ cm^{-1} ; schattierte Fläche]. \Rightarrow (B) Spektrum nach $1.2 \mu\text{s}$ mit dem voll entwickelten Bandenmuster von **23** (●) sowie ersten Anzeichen für $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**27**; 2056 cm^{-1} , ■) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (**26**; 2036 cm^{-1} , ▲). \Rightarrow (C) Spektrum nach $10 \mu\text{s}$ mit dem Bandenmuster von **27** ($2056/2030\text{-}2012/1826 \text{ cm}^{-1}$; karierte Fläche) sowie zwei dem $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) zugeschriebenen Absorptionen ($1970/1950 \text{ cm}^{-1}$, *). \Rightarrow (D) Spektrum nach $45 \mu\text{s}$. \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurven zur Illustration des Anwachsens von **27** an den markierten Positionen (■) in den Spektren B/C/D. \Rightarrow (F) $\Delta A(t)$ -Kurven zur Illustration des Anwachsens und Abklingens von **26** an den markierten Positionen (▲) in den Spektren B/C/D.

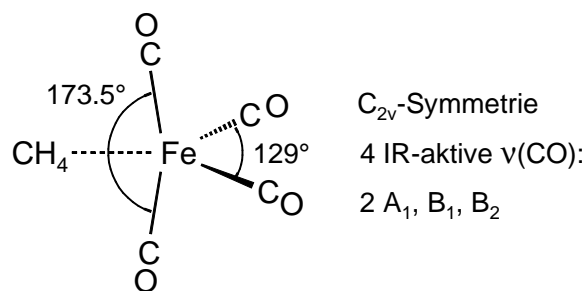


Abbildung 37: Aus dem ν(CO)-Spektrum hergeleitete^[59] Struktur von ¹Fe(CO)₄(CH₄).

Die schon angesprochene Blitzlichtphotolyse von Fe(CO)₅ in der Gasphase^[167,168,170,270,272,277,283] liefert naturgemäß das nicht solvatisierte, „nackte“ Fe(CO)₄-Fragment, das auch schon aus der vorstehend zitierten Matrix-Studie^[59] bekannt war. Es hat ebenfalls C_{2v}-Symmetrie, jedoch mit anderen Bindungswinkeln.^[59] Es ist paramagnetisch^[284] und besitzt nach zahlreichen Rechnungen einen Triplett-Grundzustand.^[277,285,286,287,288,289] Im Einklang damit soll nach einer frühen theoretischen Studie elektronisch angeregtes ¹[Fe(CO)₅]* zunächst in ³[Fe(CO)₅]* übergehen, das dann CO verliert und ³[Fe(CO)₄] liefert.^[277] Neuere Befunde,^[290] die auch eine Strukturbestimmung des Fe(CO)₄-Fragments in der Gasphase mittels ultraschneller Elektronenbeugungsmessungen im ps-Zeitbereich^[291] einschließen, sprechen jedoch eher für einen Singulett-Photoreaktionsweg mit nachfolgender Interkombination: ¹[Fe(CO)₅]/hν → ¹[Fe(CO)₅]* → ¹[Fe(CO)₄] → ³[Fe(CO)₄].^[60]

Inzwischen wurde auch in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur das noch nicht solvatisierte ³[Fe(CO)₄] mittels ps-IR-Spektroskopie als sehr kurzlebiger Transient nachgewiesen.^[292,293] Anschließend im ns-Zeitbereich beobachtete spektrale Veränderungen^[293] führen zu einem ν(CO)-Bandenmuster, das dem in Abbildung 36A gezeigten Spektrum der Singulett-Spezies Fe(CO)₄(solv) entspricht, ³[Fe(CO)₄] → ¹[Fe(CO)₄(solv)] (**23**).

In Abbildung 36A ist zusätzlich eine mäßig intensive, schattiert dargestellte Produktbande bei 1926 cm⁻¹ zu sehen. Der Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Matrix-Daten für das Fragment Fe(CO)₃^[59,274] [C_{3v}-Symmetrie; 2 ν(CO): A₁, E; 2040.1 (schw) und 1930.4 (st) cm⁻¹, in CH₄; 2036 (schw) und 1927 (st) cm⁻¹, in Xe; 2037 (schw) und 1925 (st) cm⁻¹, in Kohlenwasserstoffglas] legt nahe, diese Absorption der E-Schwingung des Fe(CO)₃(solv) (**24**) zuzuordnen. Die wesentlich schwächere, bei ca. 2036 cm⁻¹ erwartete A₁-Schwingung von **24** ist in der Tat bei dieser Wellenzahl im Spektrum gerade noch erkennbar.

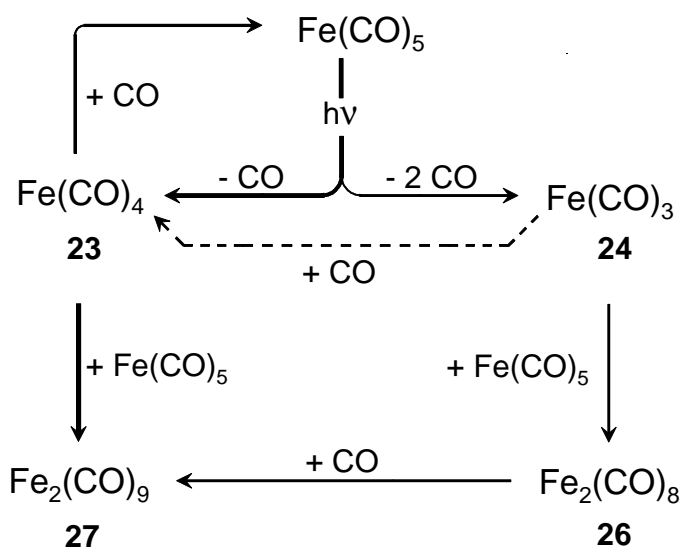
Dieses zweifach ungesättigte Fragment blieb bei den vorstehend zitierten Studien mit ps-IR-Detektion zunächst unbeobachtet,^[292] wurde jedoch kurz nach seiner Entdeckung im

Zuge der vorliegenden Arbeit^[166] neben dem $^3[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ als zweites primäres, schon nach wenigen ps in Erscheinung tretendes Photoprodukt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nachgewiesen.^[293]

Seine Lebensdauer liegt innerhalb der Ansprechzeit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Apparatur. Die in Abbildung 36A eingefügte $\Delta A(t)$ -Kurve für 1926 cm^{-1} hat ihr Maximum bei ca. $0.5\text{ }\mu\text{s}$ erreicht, und in dem nach $1.2\text{ }\mu\text{s}$ registrierten Differenzspektrum (Abbildung 36B) ist diese Bande praktisch nicht mehr erkennbar.

Zu diesem Zeitpunkt hat die Absorption bei 2036 cm^{-1} beträchtlich an Intensität gewonnen, kann aber nun natürlich nicht mehr dem Tricarbonyl-Fragment **24** zugeschrieben werden. Dieses sollte, in Analogie zum Verhalten von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in der Gasphase,^[272] größtenteils durch Reaktion mit unphotolysiertem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ und nur zu einem kleineren Teil durch CO unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ abgefangen werden, Schema 19.

Schema 19^[252]



Wie aus Versuchen in Tieftemperatur-Matrices bekannt ist, gibt es von dem zweikernigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ zwei verschiedene Formen, eine CO-verbrückte und eine ohne CO-Brücke zwischen den beiden Metallatomen, die sich in ihren CO-Streckschwingungsmustern signifikant unterscheiden.^[294,295,296] Das unverbrückte $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, dem nach qualitativen Überlegungen^[297] und mehreren Rechnungen^[298,299] eine D_{2h} -Struktur zugeschrieben wird, weist insgesamt vier CO-Streckschwingungen auf, von den zwei (2038 und 2006 cm^{-1} ,^[294,295] in Ar/CO-Matrices; 2039 und 2006 cm^{-1} ,^[296] in einer CO-Matrix) besonders intensiv sind.

Es scheint daher plausibel, die bei 2036 cm^{-1} heranwachsende Absorption dem unverbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ zuzuordnen, $(\text{OC})_4\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**26**). Die im Bereich von 2006 cm^{-1} zu erwartende, zweite intensive $\nu(\text{CO})$ -Bande dieser Spezies wird zwar durch Überlappung mit der E' -Ausbleichbande des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ausgelöscht, lässt sich aber indirekt dadurch lokalisieren, dass die $\Delta A(t)$ -Kurve bei 2004 cm^{-1} den gleichen Verlauf zeigt wie diejenige bei 2036 cm^{-1} (Abbildung 36F).

Die auf Grund der Abfangreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ (**24**) durch CO (gestrichelter Reaktionspfeil in Schema 19) zu erwartende Zunahme der Absorptionen des $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) lässt sich nicht direkt beobachten, weil dieser Prozess innerhalb der Ansprechzeit der Apparatur stattfindet. Er spielt dennoch eine nicht zu vernachlässigende Rolle, denn in einem Vergleichsversuch ohne Zusatz von Kohlenmonoxid erwies sich das Verschwinden von **24** als signifikant langsamer.

Innerhalb von ca. $10\text{ }\mu\text{s}$ verschwindet das Tetracarbonyl-Fragment **23** wieder vollständig, wie die in Abbildung 36B eingefügte $\Delta A(t)$ -Kurve bei 1986 cm^{-1} belegt. Die Auswertung dieser Kurve ergab eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{obs}} \approx 2.7 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$. Ein erheblicher Anteil von **23** reagiert mit unphotolysiertem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bildung des zweikernigen Produkts $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dessen CO-Streckschwingungsbanden in dem nach $10\text{ }\mu\text{s}$ registrierten Differenzspektrum (Abbildung 36C) kariert dargestellt sind. Als Zuordnungshilfe wurden die aus der Literatur bekannten Matrix- und Festkörper-Infrarotspektren von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^[32,294,295,300,301] herangezogen, da wegen dessen Unlöslichkeit keine anderen brauchbaren Vergleichsdaten verfügbar sind. Nach diesen Literaturangaben zeigt $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zwei Banden im terminalen CO-Streckschwingungsbereich und eine im verbrückenden Bereich, deren Positionen allerdings stark von den Aufnahmebedingungen abhängen (z. B. $2064/2037/1847\text{ cm}^{-1}$, Ar/CO-Matrix bei 15 K).^[295] In dem in Abbildung 36C gezeigten Differenzspektrum erscheint die niederfrequente terminale $\nu(\text{CO})$ -Schwingung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als Doppelbande ($2030/2012\text{ cm}^{-1}$), weil ihr Zentrum durch Überlappung mit der A_2'' -Schwingung im Ausbleichspektrum des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ausgelöscht wird.

Das Abfangen des $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ durch CO unter Rückbildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist im Schema 19 als konkurrierender Prozess berücksichtigt, denn unter Argonatmosphäre verschwindet das photogenerierte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ deutlich langsamer ($k_{\text{obs}} \approx 1.8 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$). Daraus lässt sich abschätzen, dass in der CO-gesättigten Lösung etwa zwei Drittel mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und nur ein Drittel unter Rückbildung des Edukts $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abreagieren, obwohl die Konzentration von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2 mM) viel kleiner ist als die von Kohlenmonoxid (9.2 mM).^[302] Setzt man für eine Kinetik nach pseudo-erster Ordnung die Beziehung $k_{\text{obs}} =$

$k_{\text{Fe}(\text{CO})_5} \cdot [\text{Fe}(\text{CO})_5] + k_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}]$ an, so erhält man aus den vorstehend genannten Daten für die Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ den Wert $k_{\text{Fe}(\text{CO})_5} \approx 9 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, der um etwa eine Größenordnung über dem für die konkurrierende CO-Aufnahme ($k_{\text{CO}} \approx 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) liegt. Ein ganz ähnliches Verhältnis wurde auch bei Versuchen in der Gasphase^[272] gefunden, wo das photolytisch erzeugte $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment mit $k_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 5.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_{\text{CO}} = 5.2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abreagiert.

Mit dem Verschwinden des $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ -Fragments (**23**) ist die Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**27**) noch nicht beendet, wie der weitere Anstieg der $\Delta A(t)$ -Kurven über den Zeitpunkt von 10 μs hinaus zeigt (Abbildung 36E). Dementsprechend haben in einem nach 45 μs registrierten Differenzspektrum (Abbildung 36D) die Absorptionen von **27** deutlich an Intensität gewonnen. Dieses zusätzliche $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht offenbar durch Addition von CO an die Spezies $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (**26**) (Schema 19), deren Konzentration nach Durchlaufen eines Maximums bei 4-5 μs (Abbildung 36F) mit $k_{\text{obs}} \approx 1.6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ wieder abnimmt.

Unter Argonatmosphäre ist in der Lösung nur das durch die Photofragmentierung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ freigesetzte CO vorhanden. Unter diesen Bedingungen bildet sich neben $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein weiteres Endprodukt, erkennbar an einer stark ansteigenden Absorption, die das unter CO-Atmosphäre tief eingeschnittene Tal zwischen den Maxima bei 2056 und 2026 cm^{-1} (Abbildung 36D) völlig ausfüllt. Hierbei handelt es sich vermutlich um das dreikernige $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, dessen stärkste CO-Streckschwingungsbande in Hexan bei 2046 cm^{-1} zu finden ist.^[28] Ein plausibler Mechanismus dazu könnte über die Spezies $\text{Fe}_3(\text{CO})_{13}$ laufen: $\text{Fe}_2(\text{CO})_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{CO})_{13} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} + \text{CO}$.

Nach dem Verschwinden von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) bleiben in dem nach 10 μs registrierten Differenzspektrum (Abbildung 36C) zwei Restabsorptionen bei 1970 und 1950 cm^{-1} (*), die zuvor durch die Banden von **23** verdeckt waren. Sie verschwinden relativ langsam ($k_{\text{obs}} \approx 9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) und sind auch nach 45 μs (Abbildung 36D) noch gut erkennbar. Auf Grund der im nächsten Abschnitt geschilderten Beobachtungen werden sie dem mit Restspuren von Wasser gebildeten Addukt $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) zugeordnet.

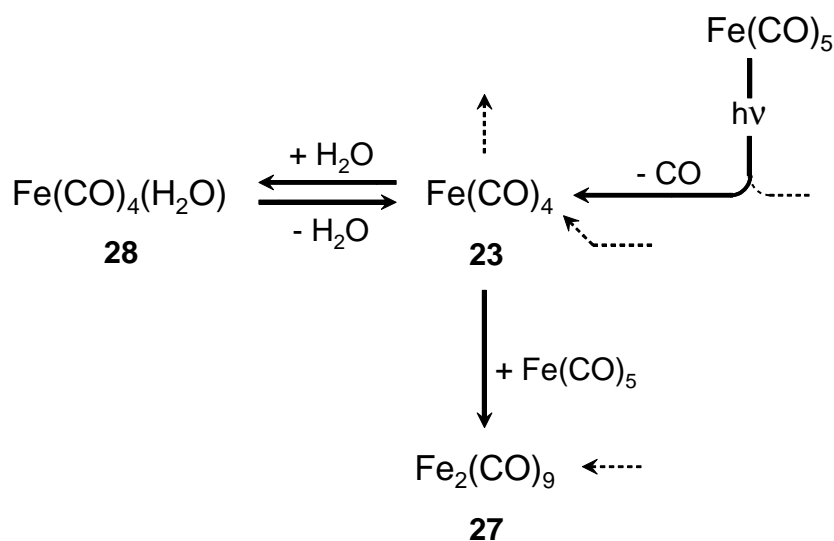
3.3.5.2 Das Wasser-Addukt $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) als langlebiger Transient in wassergesättigter Cyclohexanlösung

In Vergleichsversuchen wurde die Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auch in wassergesättigtem Cyclohexan durchgeführt. Wasser ist in Kohlenwasserstoffen bekanntlich nur wenig löslich, doch ist die Sättigungskonzentration zum Beispiel in Cyclohexan hoch genug ($3 \text{ mM}^{[213]}$; $0.01 \%^{[214]} \triangleq 5.5 \text{ mM}$), um photolytisch erzeugte Carbonylmetall-Fragmente effizient abzufangen. Schon lange bekannt ist die Addition von Wasser an die Pentacarbonyl-Fragmente der 6. Gruppe unter Bildung der Spezies $\text{M}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{O})$.^[152,155] Weitere, in der vorliegenden Arbeit bereits diskutierte Beispiele sind die Wasser-Addukte vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})(\text{H}_2\text{O})$, wie etwa die Spezies **5** in Schema 2.

Das noch während der Ansprechzeit der Apparatur, $0.4 \mu\text{s}$ nach dem Photolyseblitz, registriertem Differenzspektrum (Abbildung 38A) entspricht im wesentlichen dem zur gleichen Zeit aufgenommenen Spektrum aus dem Versuch in scharf getrocknetem Cyclohexan (Abbildung 36A) mit den Ausbleichbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und den vier Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) bei $2084/1986/1970/1950 \text{ cm}^{-1}$. Dass die Absorption des extrem kurzlebigen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ (**24**) bei 1926 cm^{-1} nicht in Erscheinung tritt, liegt vermutlich daran, dass diese Spezies bereits zu diesem frühen Zeitpunkt durch Wasser abgefangen wurde.

Aus den nachfolgenden spektralen Veränderungen lässt sich ableiten, dass das photolytisch erzeugte Tetracarbonyl-Fragment **23** teils direkt mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abreagiert und teils durch Wasser unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) temporär abgefangen wird, Schema 20.

Schema 20^[252]



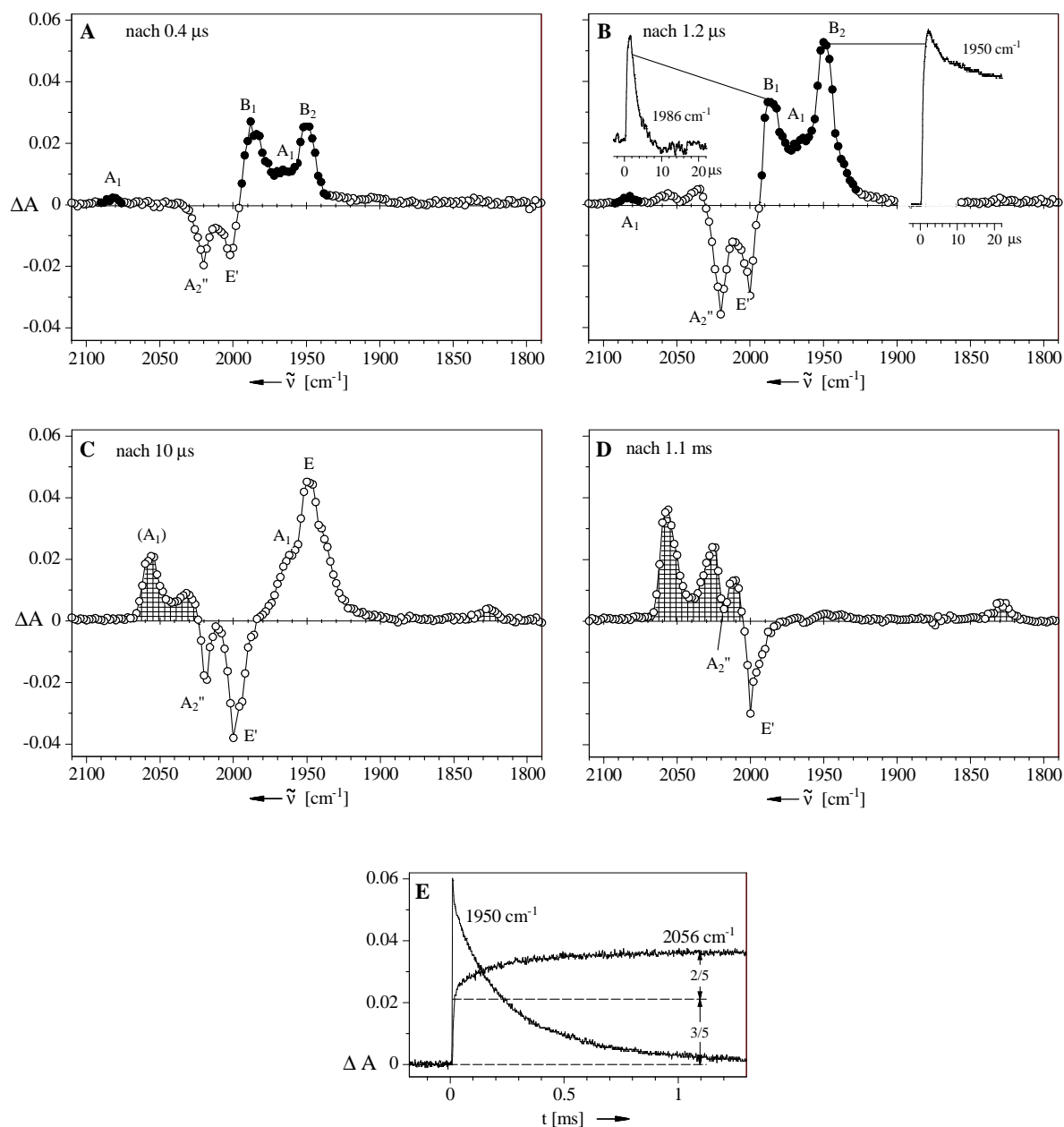


Abbildung 38: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2 mM) in wasser- und CO-gesättigter Cyclohexanlösung bei 25 °C. \Rightarrow (A) Spektrum nach 0.4 μs mit den Ausbleichbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [2020 (A_2'')/ 1998 (E') cm^{-1}] und den Absorptionen des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ [23; 2084 (A_1)/1986 (B_1)/1970 (A_1)/1950 (B_2) cm^{-1} ; ●]. \Rightarrow (B) Spektrum nach 1.2 μs . \Rightarrow (C) Spektrum nach 10 μs mit den Absorptionen von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ [28; 1964 (A_1 , sh)/1950 (E) cm^{-1}] und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [27; 2056/2032/1826 cm^{-1} ; karierte Fläche]. \Rightarrow (D) Spektrum nach 1.1 ms mit dem Produktspektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (karierte Fläche). \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurve bei 1950 cm^{-1} zur Illustration der Abnahme von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (23) bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (28) und bei 2056 cm^{-1} zur Illustration der Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (27) in 2 Schüben (2/5 und 3/5).

Das in Abbildung 38B dargestellte Differenzspektrum gibt die Situation 1.2 μs nach dem Photolyseblitz wieder. Zu diesem Zeitpunkt hat sich erst eine kleine Menge $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gebildet, erkennbar an der noch schwachen Absorption bei 2056 cm^{-1} . Dominiert wird das Produktspektrum durch das $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster des $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**). Unter dessen B_2 Bande baut sich jedoch bereits eine weitere Absorption auf, die zu einem relativ langlebigen, offenbar durch Reaktion mit dem zugesetzten Wasser entstehenden Folgeprodukt gehört. Im Einklang damit lässt die Abklingkinetik der B_1 Bande bei 1986 cm^{-1} ($k_{\text{obs}} \approx 4.9 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$) erkennen, dass der Zusatz von Wasser das Verschwinden von **23** signifikant beschleunigt im Vergleich zu seinem Verhalten in gut getrocknetem Cyclohexan ($k_{\text{obs}} \approx 2.7 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$; vgl. Abbildung 36B).

In dem nach 10 μs registrierten Differenzspektrum (Abbildung 38C) sind die Absorptionen von **23** vollständig verschwunden. Die Konzentration an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**27**) hat erheblich zugenommen, wie die bei 2056, 2032 und 1826 cm^{-1} heranwachsenden Banden zeigen. Dominiert wird das Produktspektrum nun durch die sehr intensiv gewordene Bande bei 1950 cm^{-1} , die etwa drei- bis viermal so stark ist wie die zur gleichen Zeit in gut getrocknetem Lösungsmittel beobachtete Restabsorption bei dieser Wellenzahl (Abbildung 36C).

Anschließend wird in einem erheblich langsameren Prozess weiteres $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gebildet, während gleichzeitig, wie in Abbildung 38E gezeigt, die Absorption bei 1950 cm^{-1} allmählich abnimmt. Im Endspektrum (Abbildung 38D) ist sie komplett verschwunden, und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist nun das einzige Produkt. Auf Grund dieses Befundes wird die Bande bei 1950 cm^{-1} dem Wasser-Addukt $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) zugeschrieben, das als Vorratsform des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments **23** fungiert und aus dem von der Wasserkonzentration abhängigen Gleichgewicht $\text{28} \rightleftharpoons \text{23}$ durch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abgefangen wird, Schema 20.

In Analogie zu anderen Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{L})$ mit n-Donor Liganden^[303,304] sollte auch das Wasser-Addukt $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) eine trigonal-bipyramidale Struktur besitzen, in welcher der Ligand L eine der beiden axialen Positionen besetzt. Das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gerüst besitzt in diesem Fall C_{3v} -Symmetrie, so dass insgesamt drei IR-aktive CO-Streckschwingungen zu erwarten sind (2 A_1 , E). Nimmt man als typisches Beispiel den Phosphin-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)^{[110]}$ mit seinen drei CO-Streckschwingungen bei 2048.6 (A_1), 1974.5 (A_1) und 1935.7 (E) cm^{-1} (Intensitätsverhältnis 1:1.3:8.8), so kann die intensive Absorptionsbande von **28** bei 1950 cm^{-1} der zweifach entarteten $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Rasse E und die gut ausgeprägte Schulter bei 1966 cm^{-1} der niederfrequenten der A_1 -Schwingung zugeordnet werden. Die zweite, hochfrequente A_1 -Schwingung ist im Bereich von 2050-2060

cm^{-1} zu erwarten, der aber durch die starke Absorption des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 2056 cm^{-1} (Abbildung 38C) überdeckt wird.

Die Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ folgt einer komplizierten Mehrkomponenten-Kinetik, die sich nicht in allen Einzelheiten aufklären läßt. An Hand der Abbildung 38E gezeigten $\Delta A(t)$ -Kurve für 2056 cm^{-1} lassen sich grob aber zwei Schübe unterscheiden, auf die schon teilweise eingegangen wurde. Das sehr schnelle Erscheinen des größeren Teils (ca. 60 %) geht einher mit dem vollständigen Verschwinden der $\text{B}_1 \text{ v}(\text{CO})$ -Bande von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) ($k_{\text{obs}} \approx 4.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) und der teilweisen Abnahme der Absorption bei 1950 cm^{-1} während der ersten $10 \mu\text{s}$ nach dem Photolyseblitz (siehe die in Abbildung 38B eingefügten $\Delta A(t)$ -Kurven). Spiegelbildlich zu der wesentlich langsameren Bildung des zweiten Teils des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (ca. 40 %; $k_{\text{obs}} \approx 3.0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) geht die Absorption des Wasser-Adduktes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$ (**28**) bei 1950 cm^{-1} allmählich auf die Nulllinie zurück. Gegenüber dem Verschwinden von (**28**) in gut getrocknetem Cyclohexan ($k_{\text{obs}} \approx 9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) ist die Abklingkinetik in der wassergesättigten Lösung ($k_{\text{obs}} \approx 2.9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) erheblich verzögert, was noch einmal den stabilisierenden Einfluß des zugesetzten Wassers gemäß Schema 20 unterstreicht.

3.3.6 Blitzlichtphotolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ als vergleichende Untersuchung

Pentacarbonylosmium wurde mehr als fünf Jahrzehnte nach der Entdeckung der analogen Eisenverbindung erstmals beschrieben^[305] und später näher charakterisiert.^[306,307,308] Dargestellt wurde $\text{Os}(\text{CO})_5$ durch Umsetzung von OsO_4 ^[305,306] oder $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ^[307] mit Kohlenmonoxid unter hohem Druck. Es besitzt wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eine trigonal-bipyramidale Struktur^[308] und zeigt, der D_{3h} -Symmetrie entsprechend, zwei IR-aktive CO-Streckschwingungen^[306,307] (A_2'' , E'). Ein in Cyclohexan aufgenommenes $\nu(\text{CO})$ -Spektrum ist in Abbildung 39 (links) dargestellt.

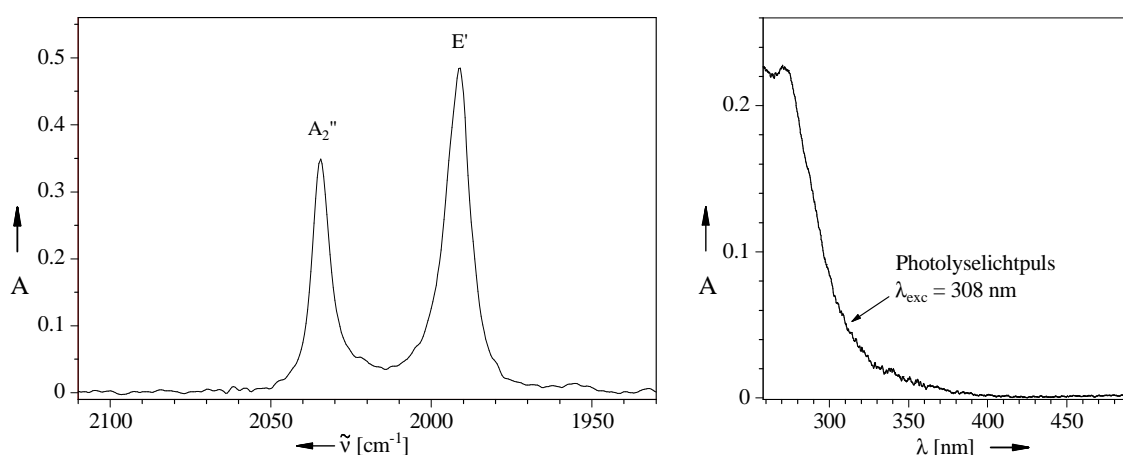


Abbildung 39:

⇒ Links: CO-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum von $\text{Os}(\text{CO})_5$ (0.5 mM in Cyclohexan, $d = 1 \text{ mm}$) bei 2034.5 cm^{-1} (A_2'') und 1991.2 cm^{-1} (E').

⇒ Rechts: UV-Vis-Spektrum von $\text{Os}(\text{CO})_5$ unter gleichen Bedingungen.

$\text{Os}(\text{CO})_5$ hat eine blassgelbe Farbe. Das UV-Vis-Spektrum (Abbildung 39, rechts) mit einem bis in den sichtbaren Bereich gehenden Ausläufer gleicht dem des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abbildung 28).

Die photoinduzierte Substitution von CO durch andere Liganden wurde zuerst mit einem Phosphin,^[309] später auch mit Alkenen^[307,310] und Alkinen^[311,312,313] durchgeführt. Die Belichtung in Abwesenheit potentieller Liganden liefert das thermisch empfindliche, im Gegensatz zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**27**) gut lösliche $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**).^[314,315]

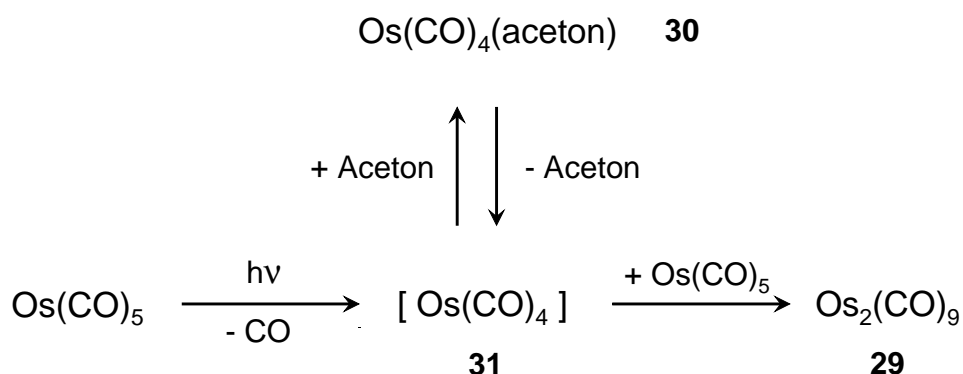
Das durch photolytische CO-Abspaltung erzeugte Fragment $\text{Os}(\text{CO})_4$ ließ sich bei tiefer Temperatur in einer Methan-Matrix IR-spektroskopisch nachweisen und in die Spezies $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{CH}_4)$ überführen.^[59] Die Photofragmentierung von $\text{Os}(\text{CO})_5$ durch Blitzlichtphotoly-

se in der Gasphase liefert neben $\text{Os}(\text{CO})_4$ auch $\text{Os}(\text{CO})_3$, wie mittels schneller IR-Detektion beobachtet wurde.^[316]

Auch in Lösung wurde die blitzlichtphotolytische CO-Abspaltung aus $\text{Os}(\text{CO})_5$ mit Hilfe schneller IR-Spektroskopie untersucht. In Benzol- d_6 wurde das solvatisierte Fragment $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{D}_6)$ nachgewiesen,^[161] das mit noch vorhandenem, unphotolysiertem $\text{Os}(\text{CO})_5$ zu $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) abreagiert, soweit es nicht durch zugesetztes CO unter Rückbildung des Edukts abgefangen wird. Es reagiert damit ähnlich wie das analoge $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{D}_6)$,^[160] jedoch mit einer um ein bis zwei Größenordnungen höheren Geschwindigkeit.

Bei Versuchen in Cyclohexan als Solvens wurde als Zwischenstufe auf dem Wege zu $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) ein Transient mit vier CO-Streckschwingungsbanden beobachtet, der zwar überraschend langsam abreagierte, aber dennoch zunächst als “ $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ ” angesprochen wurde.^[212,317] Spätere Versuche im Arbeitskreis^[212] führten zu der Vermutung, dass die seinerzeit verwendeten Probelösungen geringe Spuren von Aceton als Verunreinigung enthielten und es sich bei dem beobachteten Transienten “ $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ ” in Wahrheit um die Spezies $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{aceton})$ (**30**) handelte. Das wirklich durch Cyclohexan solvatisierte Fragment $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**31**) sollte in einer für die direkte Beobachtung zu niedrigen Konzentration mit **30** im Gleichgewicht vorliegen und aus diesem Gleichgewicht heraus durch unphotolysiertes $\text{Os}(\text{CO})_5$ unter Bildung des $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) abgefangen werden, Schema 21.

Schema 21



Diese Überlegungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit in der Weise verifiziert, dass den Probelösungen vorsätzlich geringe Mengen Aceton zugesetzt wurden. Weitere Experimente zielen darauf ab, das nur durch Cyclohexan solvatisierte Fragment $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**31**) direkt nachzuweisen und mit der analogen Carbonylisen-Spezies **23** zu vergleichen.

Der nachfolgend beschriebene Versuch wurde unter Argonatmosphäre in Cyclohexan durchgeführt, dem 1 mM Aceton zugesetzt war. Das nach 2.5 μ s registrierte $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum (Abbildung 40A) wird auf der Produktseite von den vier Absorptionen des Aceton-Addukts $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{aceton})$ (**30**) dominiert. Diese klingen allmählich ab und sind nach 400 μ s vollständig verschwunden, während gleichzeitig mehrere neue Produktbanden herangewachsen sind (Abbildung 40B). Die Absorptionen bei 2080, 2038, 2012 und 1776 cm^{-1} lassen sich eindeutig dem $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) zuweisen. Dessen aus der Literatur bekanntes $\nu(\text{CO})$ -Muster^[314,315] ist als Strichspektrum eingefügt, um zu verdeutlichen, dass zwei weitere Banden durch Überlappung mit den ausgebleichten Absorptionen des $\text{Os}(\text{CO})_5$ ausgelöscht sind. Die Bande bei 2066 cm^{-1} wird dem dreikernigen $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ zugeschrieben, das über einen noch nicht aufgeklärten Reaktionsweg gebildet wird. Das Infrarotspektrum dieser Substanz^[306] weist noch drei weitere Banden im terminalen CO-Streckschwingungsbereich auf, von denen eine (2014 cm^{-1}) durch die dicht benachbarte starke Absorption von **29** bei 2012 cm^{-1} maskiert ist, während die restlichen zwei (2035 und 2002 cm^{-1}) durch das Ausbleichen des $\text{Os}(\text{CO})_5$ ausgelöscht sind.

Der zeitliche Ablauf des Reaktionsgeschehens wird durch die in Abbildung 40C gezeigten $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2080 cm^{-1} (**29**) und 1934 cm^{-1} (**30**) exemplarisch illustriert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bildung von **29** in zwei Schüben erfolgt. Nur ein kleiner Teil (ca. 20 %) entsteht offenbar durch direktes Abfangen des photolytisch erzeugten Fragments $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{soln})$ (**31**) durch unphotolysiertes $\text{Os}(\text{CO})_5$, während der überwiegende Teil (ca. 80 %) mit beträchtlicher Verzögerung auf dem Wege über das Aceton-Addukt **30** gebildet wird, Schema 21. Dieser Weg wird durch eine Erhöhung des Acetonzusatzes auf 5 mM noch weiter begünstigt. Aus Abbildung 40D ist ersichtlich, dass nun die Bildung von $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) noch stärker verzögert ist und nahezu ausschließlich über das vorgelagerte Gleichgewicht **31** \rightleftharpoons **30** abläuft. An der Endkonzentration an **29** ändert sich nichts, wohl aber erscheint **30** mit entsprechend höherer Anfangskonzentration.

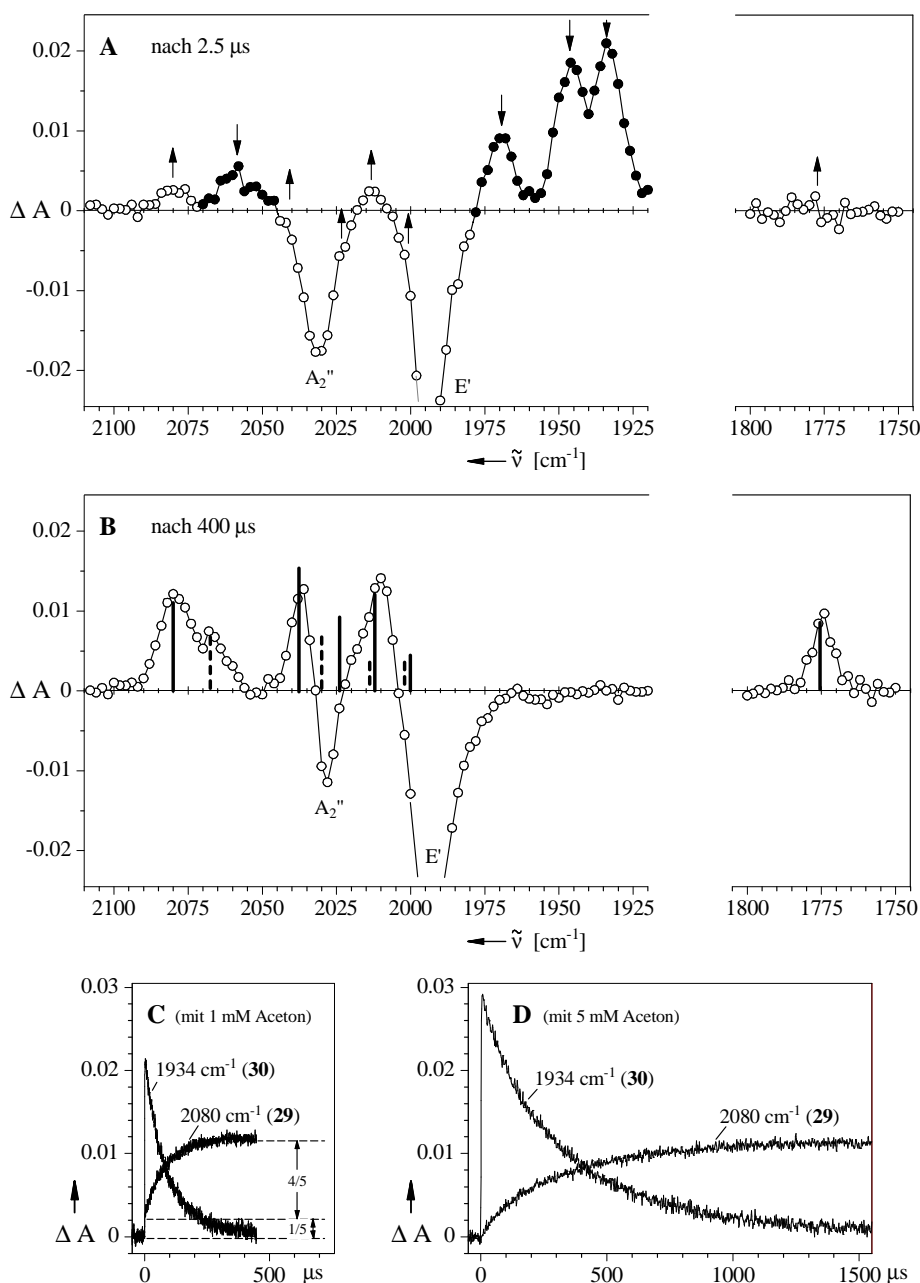


Abbildung 40: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Os}(\text{CO})_5$ (0.5 mM in Cyclohexan mit 1 mM Acetonzusatz) unter Argonatmosphäre bei 25 °C (500 μs Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 2.5 μs mit Produktbanden bei 2080 cm^{-1} [$\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (29)] und bei 2058/1968/1946/1934 cm^{-1} [$\text{Os}(\text{CO})_4(\text{aceton})$ (30, ●) sowie den Ausbleichbanden von $\text{Os}(\text{CO})_5$ [2030 (A_2'') / 1994 (E') cm^{-1}]. \Rightarrow (B) Spektrum nach 400 μs mit den Produktbanden von 29 bei 2080/2038/2010 cm^{-1} und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ bei 2066 cm^{-1} . Zur Verdeutlichung von Überlappungseffekten sind die Bandenmuster von $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ ^[314,315] (29) (—) und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ^[306] (-----) in schematischer Form als senkrechte Balken eingefügt. \Rightarrow (C) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2080 cm^{-1} (29) und 1934 cm^{-1} (30). Illustration der Bildung von 29 in 2 Schüben (1/5 und 4/5). \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven bei denselben Wellenzahlen aus einem Versuch mit 5 mM Acetonzusatz und 2 ms Gesamtmesszeit.

Um an spektrale Daten von $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**31**) zu gelangen, wurde eine Blitzlichtphotolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ in Abwesenheit von Aceton durchgeführt. Das in Abbildung 41E dargestellte $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum gibt die Situation $2.5 \mu\text{s}$ nach dem Photolyseblitz wieder. Es zeigt neben dem $\nu(\text{CO})$ -Muster von $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) und den damit überlappenden Ausbleichbanden von Pentacarbonylosmium (A_2'' , E') eine Absorption bei 2056 cm^{-1} . Diese wird der Spezies $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ (**32**) zugeschrieben, die schon früher als Transient bei der Blitzlichtphotolyse von $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\mu-\eta^1, \eta^1\text{-ethen})$ IR-spektroskopisch beobachtet wurde.^[318] Dass zwei weitere für **32** zu erwartende CO-Streckschwingungen durch die starke Absorption von **29** im Bereich von 2012 cm^{-1} überdeckt sind, wird durch das als Strichspektrum eingefügte $\nu(\text{CO})$ -Muster von **32** verdeutlicht.

Wie die $\Delta A(t)$ -Kurve für 2080 cm^{-1} (Abbildung 41A) zeigt, tritt $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) mit einer Verzögerung von etwa $0.2 \mu\text{s}$ nach dem Photolyseblitz in Erscheinung und ist deshalb nur in dem zu diesem frühen Zeitpunkt registrierten Differenzspektrum (Abbildung 41C) noch nicht vertreten. Dieses Spektrum zeigt zwei relativ breite Produktbanden mit Maxima bei 2002 und 1956 cm^{-1} (\bullet), die unmittelbar nach dem Photolyseblitz heranwachsen. Der Vergleich mit den CO-Streckschwingungsbanden der in einer Methanmatrix beobachteten Spezies $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{CH}_4)$ ^[59] [$2005(\text{m})/2003(\text{s})/1992$ und $1962(\text{sst})/1959 \text{ cm}^{-1}$] legt nahe, dass es sich hier um das gesuchte, durch photolytische CO-Abspaltung aus $\text{Os}(\text{CO})_5$ gebildete Fragment $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**31**) handelt. Die Zuordnung als Schwingungen der Rassen B_1 und B_2 geschieht in Anlehnung an das $\nu(\text{CO})$ -Intensitätsmuster des $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**, Abbildung 36A), demzufolge die beiden A_1 -Banden erheblich schwächer sind, so dass sie sich im Fall von **31** nicht lokalisieren lassen.

Nach Auskunft der $\Delta A(t)$ -Kurven (Abbildung 41A) handelt es sich bei **31** um einen sehr kurzlebigen Transienten. Die Signale erreichen bereits nach der halben Anstiegszeit des Detektionssystems ($0.5 \mu\text{s}$) ihre maximale Intensität, klingen dann spiegelbildlich zum weiteren Anstieg der Absorption von **29** wieder ab und haben nach knapp $2 \mu\text{s}$ die Basislinie erreicht. Es lässt sich abschätzen, dass das Abfangen von $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**31**) durch unphotolysiertes $\text{Os}(\text{CO})_5$ unter Bildung von $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**), Schema 22, etwa zehnmals schneller geschieht als die analoge Reaktion des Carbonyleisen-Fragments **23** (Schema 19, Abbildung 36).

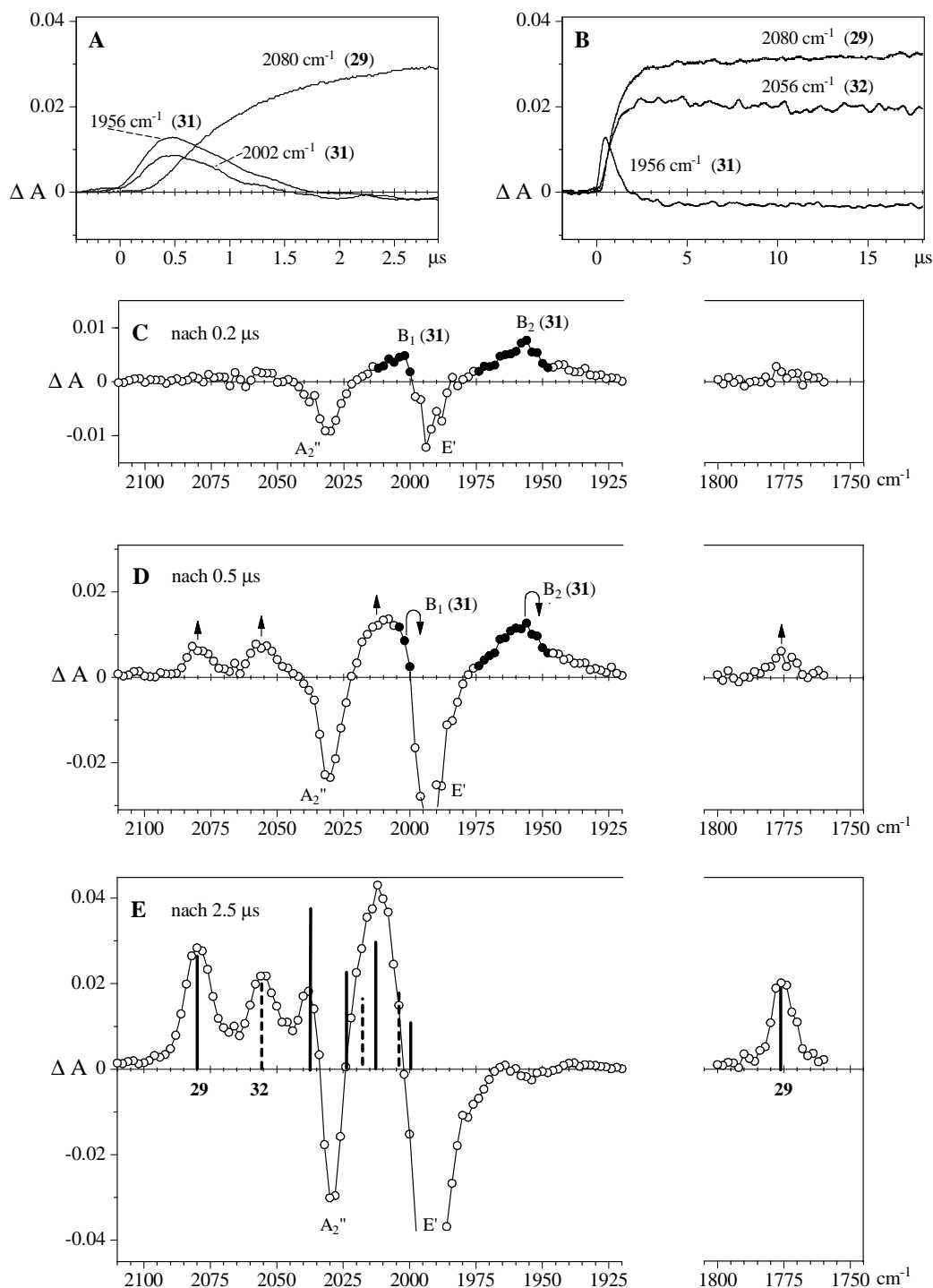
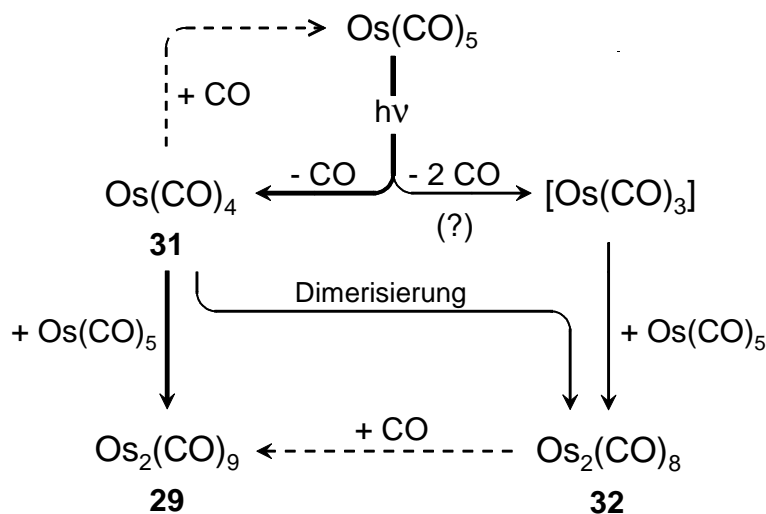


Abbildung 41: $\nu(CO)$ -Differenzspektren und $\Delta A(t)$ -Kurven aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{exc}=308$ nm) von $Os(CO)_5$ (1 mM in Cyclohexan) unter Argonatmosphäre bei 25°C (20 μs Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2080 cm^{-1} [$Os_2(CO)_9$ (29)] sowie 2002 und 1956 cm^{-1} [$Os(CO)_4(solv)$ (31)]. \Rightarrow (B) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2080 cm^{-1} (29), 2056 cm^{-1} [$Os_2(CO)_8$ (32)] und 1956 cm^{-1} (31). \Rightarrow (C) Spektrum nach 0.2 μs mit den Produktbanden von 31 (•) [2002 (B_1) / 1956 (B_2) cm^{-1}] sowie den Ausbleichbanden von $Os(CO)_5$ [2030 (A_2'') / 1994 (E') cm^{-1}]. \Rightarrow (D) Spektrum nach 0.5 μs . \Rightarrow (E) Spektrum nach 2.5 μs mit Produktbanden bei 2080 (29), 2056 (32), 2038 (29), 1012 (29/32) und 1776 cm^{-1} (29). Zur Verdeutlichung von Überlappungseffekten sind die Bandenmuster von $Os_2(CO)_9$ (29)^[314,315] (—) und $Os_2(CO)_8$ (32)^[318] (-----) in schematischer Form als senkrechte Balken eingefügt.

Schema 22^[252]

Etwa zeitgleich mit dem Erscheinen von $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ (**29**) wächst auch die Absorption von $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ (**32**) bei 2056 cm^{-1} heran (Abbildung 41B). Nach $0.5\text{ }\mu\text{s}$ (Abbildung 41D) sind beide Spezies noch mit nahezu gleicher Intensität vertreten. Während des anschließenden Abklingens von **31** steigt die Absorption von **32** nicht ganz so stark an wie die von **29** (Abbildung 41B/E). Im weiteren Verlauf (Abbildung 41B) nimmt **32** sogar zu Gunsten von **29** geringfügig ab. Dies geschieht vermutlich durch Aufnahme des bei der Photolyse von Os(CO)_5 freigesetzten Kohlenmonoxids (Schema 22), denn in einem Kontrollversuch unter einer CO-haltigen Atmosphäre ($\text{Ar:CO} = 9:1$) war **32** bereits nach $8\text{--}10\text{ }\mu\text{s}$ weitgehend verschwunden.

Man könnte die Bildung des $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ (**32**) als Indiz dafür ansehen, dass neben dem $\text{Os(CO)}_4(\text{solv})$ (**31**) auch das zweifach ungesättigte Fragment $\text{Os(CO)}_3(\text{solv})$ am Reaktionsgeschehen beteiligt ist. Direkt beobachtet wurde diese Spezies aber nicht, so dass als alternativer Reaktionsweg auch die Dimerisierung von **31** in Betracht zu ziehen ist, Schema 22.

3.4 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1**) in Anwesenheit potentieller Liganden

Bei der im Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in CO-gesättigter Lösung stand das Verhalten des langlebigen Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) im Mittelpunkt des Interesses. Das rasche Abfangen des gleichzeitig photolytisch erzeugten Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**) durch das zugesetzte Kohlenmonoxid unter teilweiser Rückbildung von **1** erleichterte dabei die Charakterisierung von **4** und die Beobachtung der *s-trans* \rightarrow *s-cis* Umlagerung **4** \rightarrow **1**.

In einer Reihe von weiteren Experimenten soll nun durch Zusatz von 1,3-Butadien, Trimethylphosphit oder Propionsäuremethylester das Abfangen des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) unter Bildung von Produkten des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{L})$ ebenso untersucht werden, wie auch der denkbare Einfluß dieser Zusätze auf den Ablauf der Umlagerung **4** \rightarrow **1**.

3.4.1 Blitzlichtphotolyse von **1** mit 1,3-Butadien

Die Überführung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in $\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})_2$ durch Belichtung in gekühlter, 1,3-butadienhaltiger Lösung^[85,118] wurde seinerzeit als zweistufige Reaktionsfolge mit $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**33**) als Zwischenprodukt formuliert, Gl. (7) und Gl. (8).^[85] Konkret nachgewiesen wurde der Komplex **33** bisher jedoch noch nicht. Um diese Lücke zu schließen, wurde eine Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Anwesenheit von überschüssigem 1,3-Butadien durchgeführt.

In dem nach 250 μs registrierten Differenzspektrum (Abbildung 42B) überlagern sich die durch Schattierung hervorgehobenen Absorptionen des schon bekannten Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) mit zwei neuen Produktbanden (•) bei 2012 und 1958 cm^{-1} . Nach dem vollständigen Verschwinden von **4** bleiben nach 40 ms (Abbildung 42C) diese beiden Banden übrig, die dem gesuchten Produkt $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**33**) zugeschrieben werden.

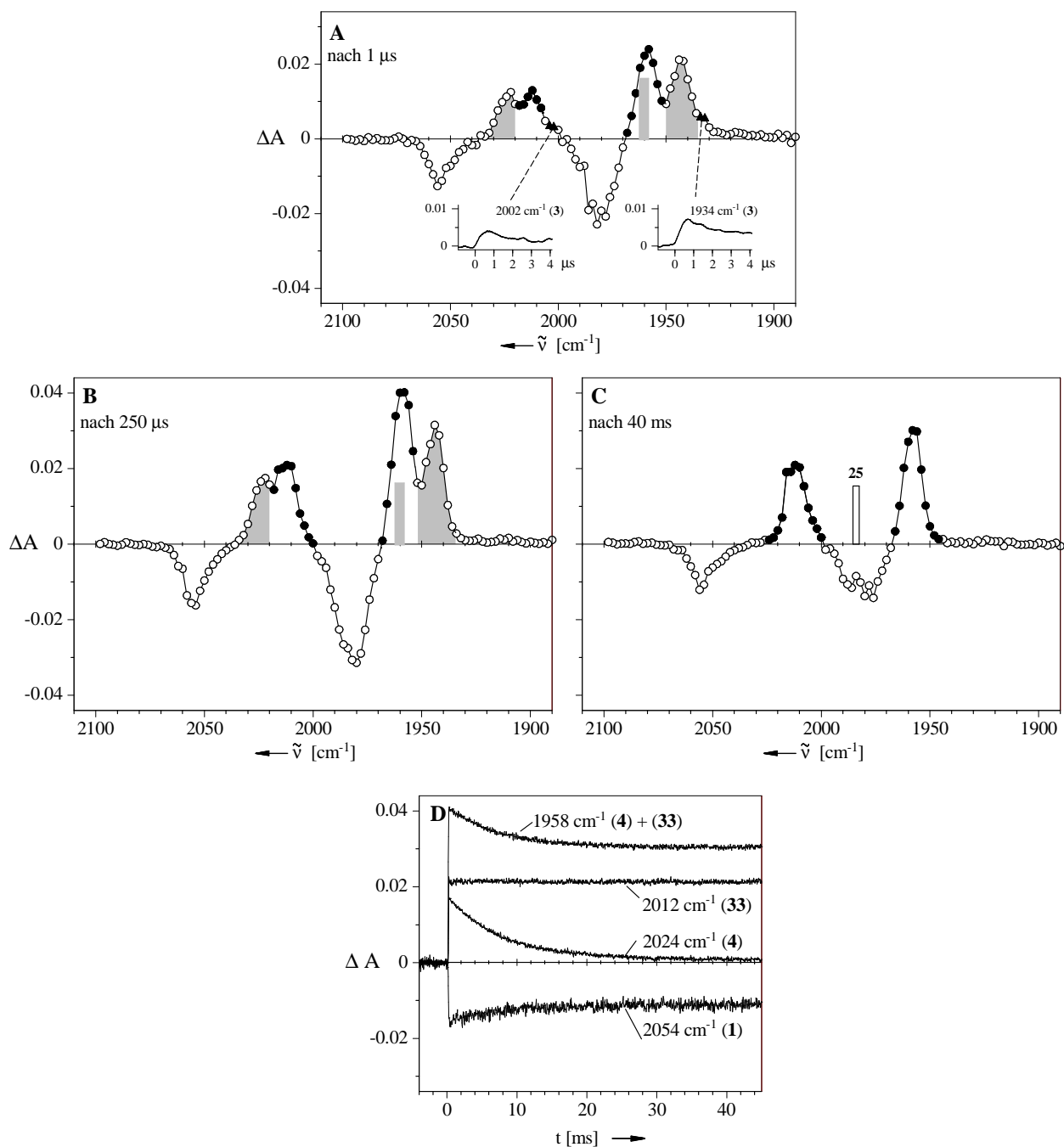
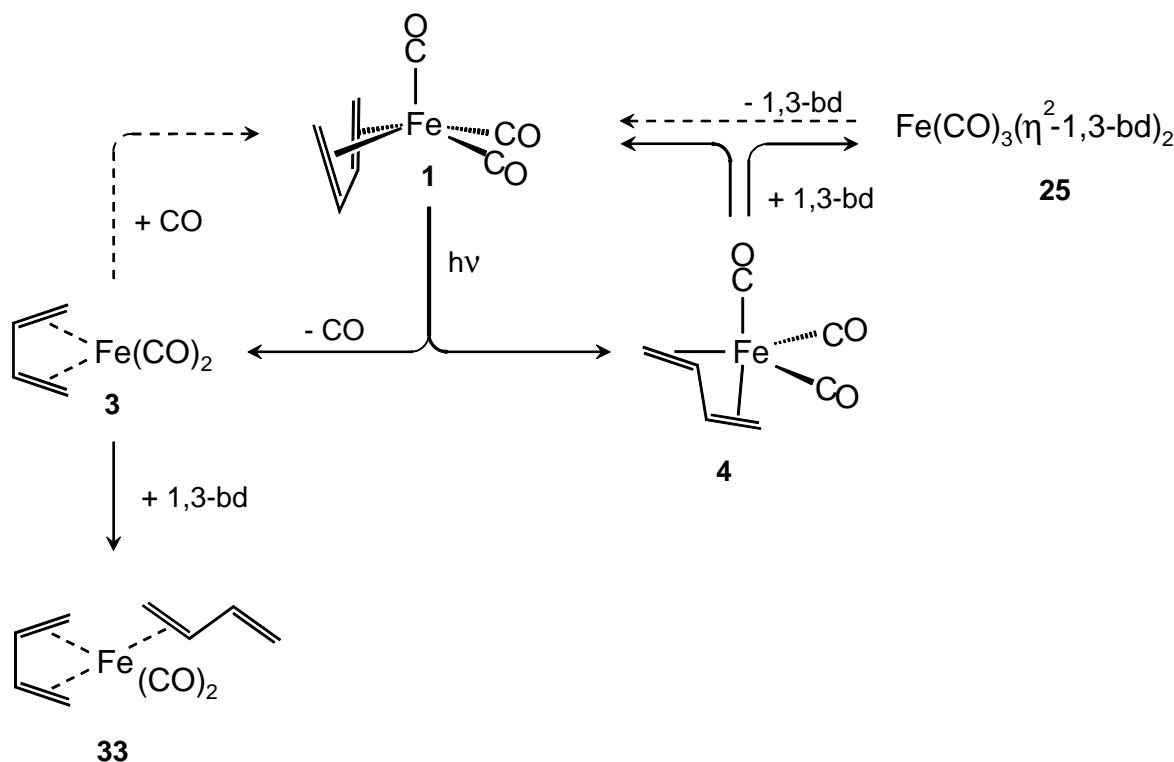


Abbildung 42: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM in Cyclohexan mit 32 mM 1,3-Butadienzusatz) unter CO-Atmosphäre bei 25 °C. \Rightarrow (A) Spektrum nach 1 μs (20 μs Gesamtmesszeit) mit den Ausbleichbanden von **1** und den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) (schattierte Flächen) bei 2024/1962/1944 cm^{-1} , von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**33**, \bullet) bei 2012 und 1958 cm^{-1} , sowie von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**, \blacktriangle) bei 2002 und 1934 cm^{-1} . \Rightarrow (B) Spektrum nach 250 μs (50 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (C) Spektrum nach 40 ms. Zur Verdeutlichung von Überlappungseffekten ist die vermutete Position einer $\nu(\text{CO})$ -Bande von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})_2$ (**25**) bei 1984 cm^{-1} durch einen Balken gekennzeichnet. \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven von **1**, **4** und **33** bei den angegebenen Wellenzahlen.

Diese Zuordnung stützt sich auf einen Vergleich mit dem analogen Olefinkomplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**), dessen $\nu(\text{CO})$ Spektrum ebenfalls zwei Banden im Abstand von ca. 55 cm^{-1} zeigt ($2003.6/1948.8\text{ cm}^{-1}$, siehe Tabelle 5). Die hochfrequente Verschiebung um ca. 10 cm^{-1} beim Übergang von **7** nach **33** spiegelt die bessere π -Akzeptorqualität des η^2 -koordinierten 1,3-Diens im Vergleich zum η^2 -koordinierten (*Z*)-Cycloocten wider. Eine ähnliche Frequenzverschiebung ist auch für die Tetracarbonylkomplexe beider Olefine, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{zco})$ ($2076.3/1994/1973.3\text{ cm}^{-1}$)^[251] und $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) ($2082.6/2003.7/1983.5\text{ cm}^{-1}$, siehe Abbildung 27C), dokumentiert.

Als Vorläufer von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**33**) ist das durch photolytische CO-Abspaltung aus **1** erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) anzusprechen, Schema 23. Es ist in dem nach $1\text{ }\mu\text{s}$ registrierten Differenzspektrum als schwach absorbierender, äußerst kurzlebiger Transient gerade noch wahrnehmbar. Dies wird durch die in Abbildung 42A eingefügten $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2002 und 1934 cm^{-1} bekräftigt. Die Lebensdauer ist demnach erheblich geringer als in CO-gesättigter Lösung in Abwesenheit von zugesetztem 1,3-Butadien (vgl. Abbildung 6).

Schema 23^[252]



Die Rückbildung des Eduktes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) nach der bekannten $\eta^4\text{-s-trans} \rightarrow \eta^4\text{-s-cis}$ Umlagerung **4** \rightarrow **1** wird anhand der $\Delta A(t)$ -Kurven von **4** und **1** in Abbildung 42D illustriert. Während die Kurve von **4** bei 2024 cm^{-1} die Nulllinie erreicht, bleibt bei 1958 cm^{-1} wegen der Überlagerung mit einer Produktbande von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**33**) eine Restabsorption übrig. Die Konzentration an **33** bleibt während des Beobachtungszeitraums unverändert, wie die $\Delta A(t)$ -Kurve bei 2012 cm^{-1} zeigt.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach Pseudo-Erster Ordnung aus insgesamt 30 verschiedenen $\Delta A(t)$ -Kurven, einschließlich der in Abbildung 42D gezeigten, für das Verschwinden von **4** unter gleichzeitiger Rückbildung des Eduktes **1** ergab einen Wert von $k_{\text{obs}} = 133.3 (\pm 14.5)\text{ s}^{-1}$. Dieser ist deutlich größer als der in Abwesenheit von 1,3-Butadien ermittelte [$k = 76.9\text{ s}^{-1} (\pm 3.4\text{ s}^{-1})$, Tabelle 1]. Eine ähnliche Beschleunigung des Verschwindens von **4** wurde auch schon bei der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) in 1,3-butadienhaltiger Lösung (85 mM) gefunden [$k = 185 (\pm 10)\text{ s}^{-1}$, siehe Abschnitt 3.3.4]. Dies wurde damit erklärt (Schema 18), dass zusätzlich zur der Umlagerung **4** \rightarrow **1** ein Teil von **4** durch 1,3-Butadien unter Bildung der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})_2$ (**25**) abgefangen wird, was sich durch ein verringertes Ausbleichen von **2** bei 1984 cm^{-1} (Abbildung 34C) zu erkennen gab. Die gleiche Erklärung bietet sich auch im vorliegenden Fall an. Die bei 1984 cm^{-1} vermutete Produktbande von **25** (Abbildung 42C) bewirkt eine Verminderung des Ausbleichens in der Mitte zwischen den beiden langwelligen Banden des Edukts **1** in Bereich von 1988 bis 1978 cm^{-1} .

In einem orientierenden Versuch wurde $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in 1,3-butadienhaltiger Cyclohexanlösung monochromatisch (300 nm) bei Raumtemperatur belichtet. Ziel war es, den Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**33**) anzureichern, wenn möglich zu isolieren und seine weitere Umsetzung gemäß Gl. (8) zu $\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})_2$ zu beobachten. Dies gelang jedoch nicht. Während der kontinuierlichen Bestrahlung aufgenommene FT-IR-Spektren zeigten eine Vielzahl von Banden, darunter ein Bandenpaar bei 2000.3 und 1945.5 cm^{-1} , die aber nicht mit denen von **33** (2012 und 1958 cm^{-1}) übereinstimmten. Offenbar ist **33** thermisch labil und reichert sich erst bei Kühlung der Reaktionslösung soweit an, dass die weitere photoinduzierte Umsetzung zu $\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})_2$ als präparativ zugänglichem Endprodukt^[85] stattfinden kann.

3.4.2 Blitzlichtphotolyse von **1** mit Trimethylphosphit

Bei der Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Anwesenheit von Trimethylphosphit wird bekanntlich als Hauptprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**) (tmp = Trimethylphosphit) gebildet.^[123] Um an IR-spektroskopische Vergleichsdaten von **34** zu gelangen, wurde nach der in der Literatur angegebenen Prozedur $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Anwesenheit von überschüssigen Trimethylphosphit belichtet. Zur Sicherstellung der Identität von **34** wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in Toluol- d_8 bei 300 K) aufgenommen und mit dem in der Literatur erwähnten Spektrum [in Aceton- d_6 : δ 216.8 (d, $^2J_{\text{PC}}=19.0$ Hz, CO); δ 84.4 (s, =CH–); δ 51.8 (d, $^2J_{\text{PC}}=3.2$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$); δ 39.2 (s, =CH₂)]^[319] verglichen. Das erneut aufgenommene Spektrum zeigt ebenfalls vier Signale. Zwei davon entsprechen den terminalen [δ 39.2 (s, =CH₂)] und den inneren [δ 83.9 (s, =CH–)] C-Atomen des 1,3-Butadiens. Das Signal im Carbonylbereich [$\delta=215.9$ (d, $^2J_{\text{PC}}=18.1$ Hz, CO)] sowie das CH₃-Signal für das Trimethylphosphit [δ 51.0 (d, $^2J_{\text{PC}}=3.0$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$)] lassen sich ebenfalls leicht zuordnen und sind genauso wie die Absorptionen der C-Atome des 1,3-Diens in guter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Literaturwerten.

Das in Cyclohexan aufgenommene IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**) zeigt, im Einklang mit früher berichteten Daten,^[110] im Carbonylbereich zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1993.4 und 1935.8 cm^{-1} mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 0.448 zu 0.552. Auch das zusätzlich in n-Hexan aufgenommene IR-Spektrum von **34** zeigt zwei Banden bei 1994.9 und 1937.1 cm^{-1} und weicht somit nur unwesentlich von dem in Cyclohexan registrierten Spektrum ab.

Mit diesen Vergleichsdaten in Händen wurde nun eine Blitzlichtphotolyse von **1** in Anwesenheit einer geringen Menge (1.5 mM) Trimethylphosphit unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Das 40 μs nach dem Photolyseblitz aufgenommene IR-Differenzspektrum (Abbildung 43A) zeigt neben den Ausbleichbanden von **1** auf der Produktseite insgesamt fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden, die wie folgt zugeordnet werden können.

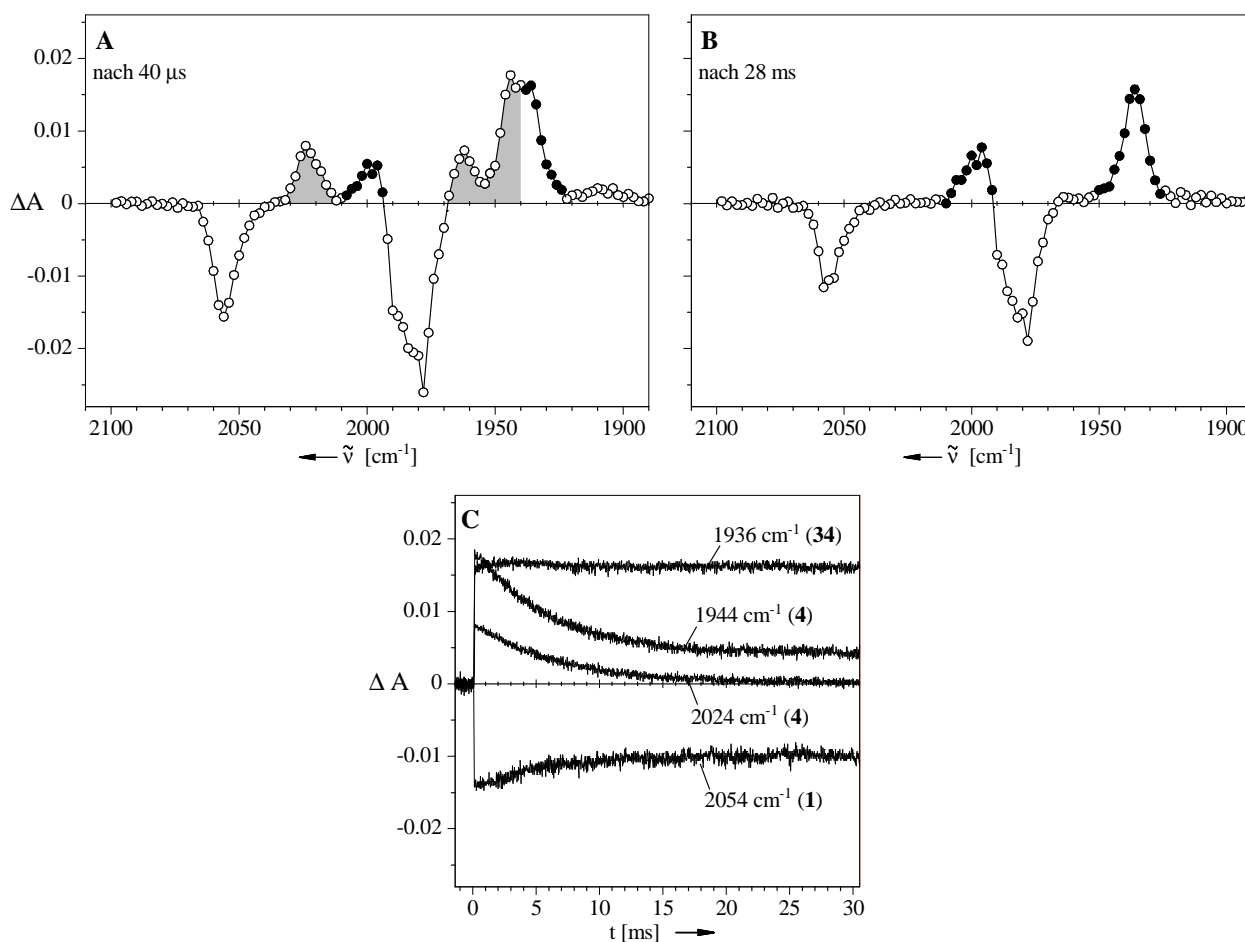


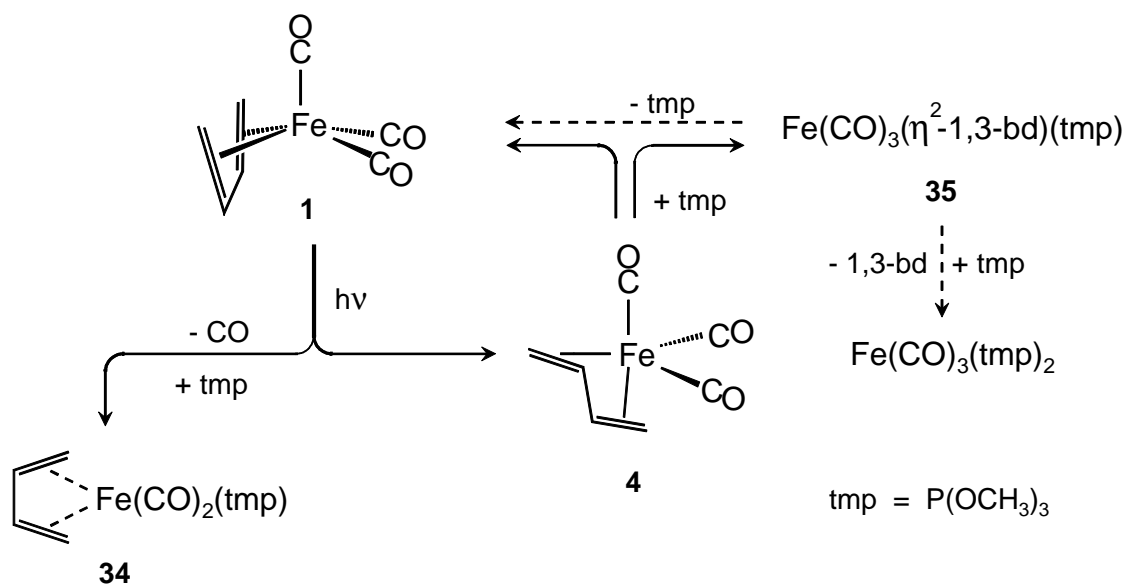
Abbildung 43: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM in Cyclohexan) in Gegenwart von 1.5 mM Trimethylphosphit unter Argonatmosphäre bei ca. 25°C (40 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 40 μs mit den Ausbleichbanden von **1** und den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) bei 2024/1962/1944 cm^{-1} (schattierte Flächen) sowie von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**, \bullet) bei 1998 cm^{-1} und 1936 cm^{-1} . \Rightarrow (B) Spektrum nach 28 ms mit den Produktbanden von (**34**, \bullet). \Rightarrow (C) $\Delta A(t)$ -Kurven von **1**, **4** und **34** bei den angegebenen Wellenzahlen.

Die drei schattiert hervorgehobenen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2024, 1962 und 1944 cm^{-1} lassen sich durch Vergleich mit Abbildung 7A dem bekannten Isomer von **1**, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**), zuschreiben. Die beiden punktiert (\bullet) gekennzeichneten Absorptionen bei 1998 und 1936 cm^{-1} lassen sich anhand der oben beschriebenen Vergleichsdaten dem gesuchten Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**) zuordnen. Der sehr kurzlebige Vorläufer von **34**, das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**), läßt sich auf der Zeitskala dieses Versuches (40 ms Gesamtmesszeit) nicht nachweisen, zumal seine Absorptionsbanden sich in ihrer

Position (2002 und 1938 cm^{-1} , siehe Abbildung 6) nur wenig von denen des Komplexes **34** unterscheiden.

Nach dem Verschwinden von **4** unter teilweiser Rückbildung von **1** (Schema 24) sind in dem nach 28 ms aufgenommenen IR-Differenzspektrum (Abbildung 43B) auf der Produktseite nur noch die Banden von **34** erkennbar.

Schema 24



In diesem Differenzspektrum ist die relative Intensität der Bande bei 1998 cm^{-1} (0.304) deutlich niedriger als in dem Spektrum der reinen Probe von **34** (0.448). Als Ursache hierfür ist die teilweise Überlappung mit der Ausbleichbande von **1** bei 1988 cm^{-1} in Betracht zu ziehen, die dadurch auf ihrer hochfrequenten Flanke ebenso teilweise ausgelöscht wird wie die genannte Bande von **34** auf ihrer niederfrequenten Flanke.

Die mit dem Verschwinden von **4** einhergehende teilweise Rückbildung des Edukts **1** wird durch die $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2024 und 2054 cm^{-1} dokumentiert (Abbildung 43C), während der horizontale Verlauf bei 1936 cm^{-1} den Komplex $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**) als Permanentprodukt charakterisiert. Die enge Nachbarschaft der Bande von **34** bei 1936 cm^{-1} und der Absorption von $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) bei 1944 cm^{-1} (Abbildung 43A) führt dazu, dass bei der letztgenannten Wellenzahl in Abbildung 43C eine deutliche Restabsorption übrig bleibt.

In einer Serie weiterer Versuche wurde die Konzentration an zugesetztem Trimethylphosphit in weitem Rahmen variiert. Dabei wurde sowohl unter Argon als auch unter CO-Atmosphäre gearbeitet, ohne dass dabei nennenswerte Unterschiede erkennbar waren. Nachfolgend wird einer dieser Versuche (mit 75 mM Trimethylphosphit in CO-gesättigter Lösung) näher beschrieben.

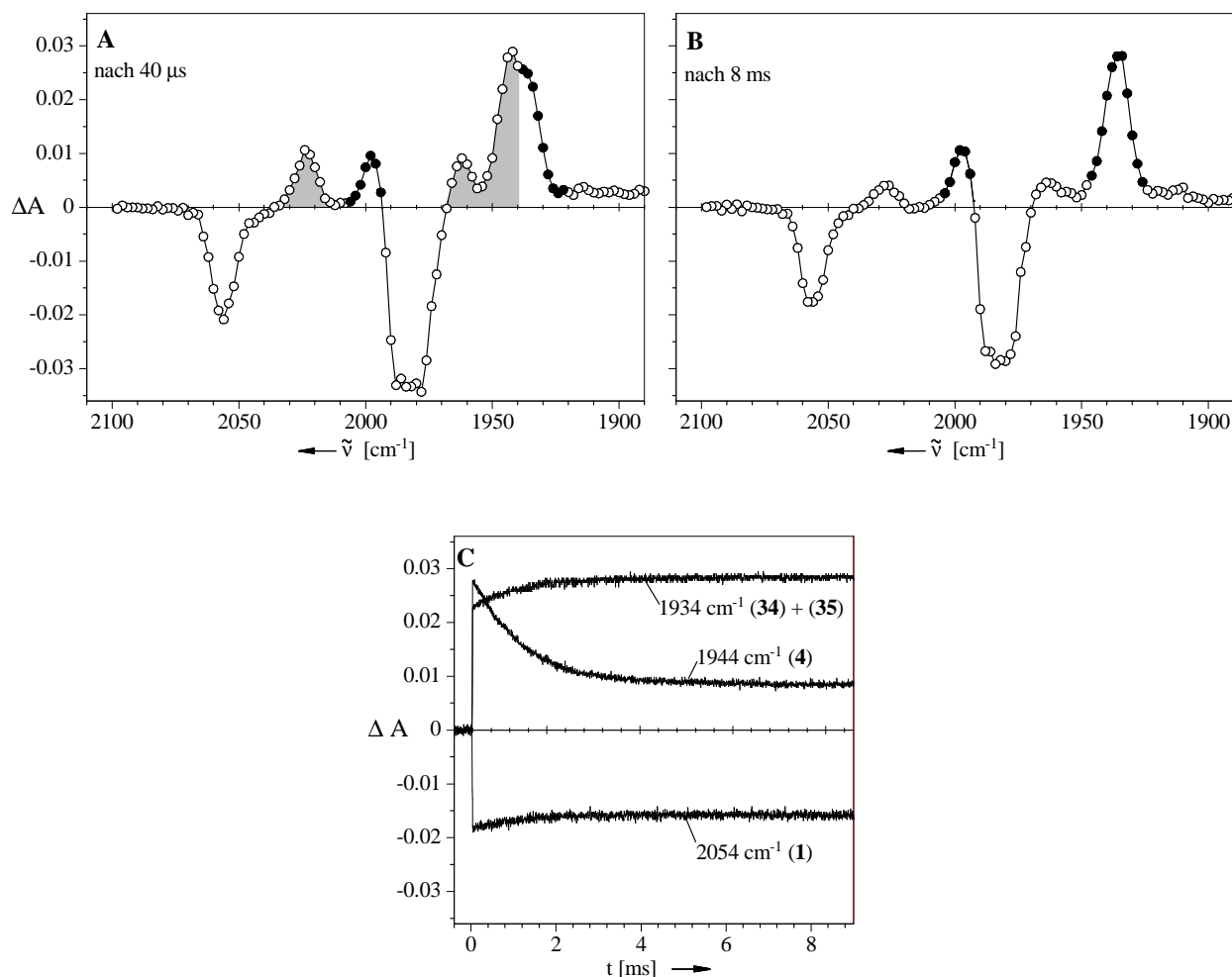


Abbildung 44: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308$ nm) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM in Cyclohexan) in Gegenwart von 75 mM Trimethylphosphit unter CO-Atmosphäre bei ca. 25 °C (10 ms Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 40 μs mit den Ausbleichbanden von **1** und den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) bei 2024/1962/1944 cm^{-1} (schattierte Flächen) sowie von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**, \bullet) bei 1998 und 1934 cm^{-1} . \Rightarrow (B) Spektrum nach 8 ms mit den Produktbanden von **34** (\bullet) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**35**) bei 2028 und 1964 cm^{-1} . \Rightarrow (C) $\Delta A(t)$ -Kurven von **1**, **4** und **34** / **35** bei den angegebenen Wellenzahlen.

Das nach 40 μs registrierte Differenzspektrum (Abbildung 44A) unterscheidet sich kaum von dem in Abbildung 43A dargestellten. Die um ein Vielfaches höhere Konzentration an Trimethylphosphit beschleunigt jedoch das Verschwinden von **4** ganz erheblich von $k_{\text{obs}} = 148 (\pm 18) \text{ s}^{-1}$ (1.5 mM Trimethylphosphit) auf $k_{\text{obs}} = 880 (\pm 79) \text{ s}^{-1}$ (75 mM Trimethylphosphit), was durch einen Vergleich der in Abbildung 43C und Abbildung 44C dargestellten $\Delta A(t)$ -Kurven auch qualitativ unschwer zu erkennen ist.

Schon in dem nach 8 ms registrierten Spektrum (Abbildung 44B) ist von **4** nichts mehr zu sehen. Neben den beiden starken Banden von **34** (1998 und 1934 cm^{-1}) sind dort weitere, schwächere Produktbanden zu sehen, aus denen zu schließen ist, dass **4** nicht nur unter Rückbildung von **1** abreagiert, sondern zusätzlich durch Trimethylphosphit unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**35**) abgefangen wird, Schema 24. Dieser Spezies werden die nach dem Verschwinden von **4** zurückbleibenden Restabsorptionen bei 2028 cm^{-1} und 1964 cm^{-1} zugeordnet. Hinzu kommt ein Anstieg der $\Delta A(t)$ -Kurve bei 1934 cm^{-1} (Abbildung 44C), die das Heranwachsen einer dritten Bande von **35** anzeigt. Diese Identifizierung basiert auf einem Vergleich mit dem CO-Streckschwingungsmuster des analogen, aus der Literatur bekannten (Z)-Cycloocten-Komplexes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-zco})(\text{tmp})$.^[112] Auch hier wurde im wesentlichen ein aus drei $\nu(\text{CO})$ -Banden bestehendes Spektrum beobachtet [2020, 1960(sch)/1955.5 und 1926 cm^{-1} , in *n*-Hexan]. Die hochfrequente Verschiebung um ca. 8 cm^{-1} beim Wechsel von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-zco})(\text{tmp})$ zu **35** spiegelt erneut die schon mehrfach vermerkte bessere π -Akzeptorqualität des η^2 -koordinierten 1,3-Diens im Vergleich zum η^2 -koordinierten (Z)-Cycloocten wider.

Der Komplex **35**, der während der Messdauer dieses Versuchs (10 ms) stabil erscheint, ist als Zwischenstufe auf dem Wege zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{tmp})_2$ anzusehen, das bei der kontinuierlichen Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Gegenwart von Trimethylphosphit als Nebenprodukt des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$ (**34**) in Erscheinung tritt,^[123] Schema 24.

3.4.3 Blitzlichtphotolyse von **1** mit Propionsäuremethylester

In der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Anwesenheit von Propionsäuremethylester soll die Reaktion des photolytisch erzeugten Dicarboxylfragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) mit der nur schwach koordinierenden Estergruppe untersucht werden, die vermutlich über die freien Elektronenpaare ihrer Sauerstoffatome reversibel an das Metall gebunden wird.

In dem 2 μs nach dem Photolyseblitz registrierten Differenzspektrum (Abbildung 45A) sind neben den Ausbleichbanden von **1** insgesamt vier Produktbanden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erkennbar. Die drei durch Schattierung hervorgehobenen Absorptionen bei 2024 /1962 /1944 cm^{-1} können wieder leicht durch Vergleich mit Abbildung 7A dem bekannten Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) zugeordnet werden. Die Bande bei 1914 cm^{-1} wird der Gegen-takt-CO-Streckschwingung (A'' unter C_s -Symmetrie) des Substitutionsprodukts $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ (**36**, ●) zugeschrieben. Diese Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit der in Abschnitt 3.1.2.1 beobachteten Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H}_2\text{O})$ (**5**) mit Wasser als schwach σ -gebundenem Liganden, deren A'' $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1920 cm^{-1} gefunden wurde. Die zugehörige Gleichtaktschwingung (A') von **36** sollte wie im Fall von **5** ca. 65 cm^{-1} höher liegen und wäre demnach bei ca. 1980 cm^{-1} zu erwarten. Bei dieser im Differenzspektrum durch einen senkrechten Balken gekennzeichneten Position ist in der Tat das Ausbleichen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) etwas vermindert. Als konkreter Hinweis auf die Koordination des Propionsäuremethylesters an das Metall findet sich im Ester-carbonylbereich eine schwache Ausbleichbande bei 1750 cm^{-1} sowie eine Produktbande bei 1688 cm^{-1} (●).

Als Vorläufer von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ (**36**) ist das durch photolytische CO-Abspaltung erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) zu nennen, Schema 25. Die bei 2002 und 1938 cm^{-1} zu erwartenden CO-Streckschwingungsbanden dieser Spezies (siehe Abbildung 6) sind in dem nach 2 μs registrierten Differenzspektrum praktisch schon wieder verschwunden. Wie kurzlebig dieser Transient ist, wird durch die in Abbildung 45A eingefügten $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2000 und 1934 cm^{-1} illustriert.

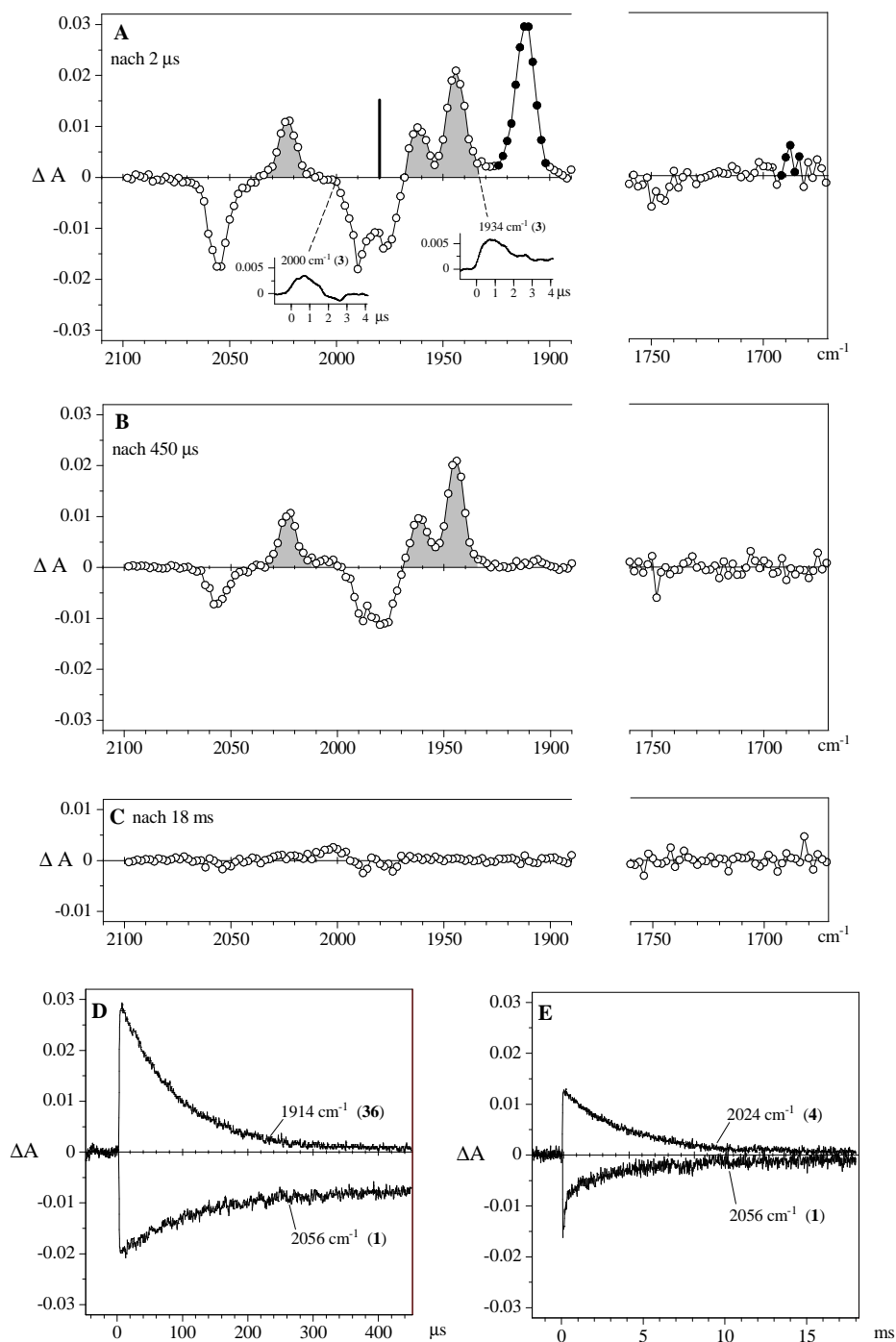
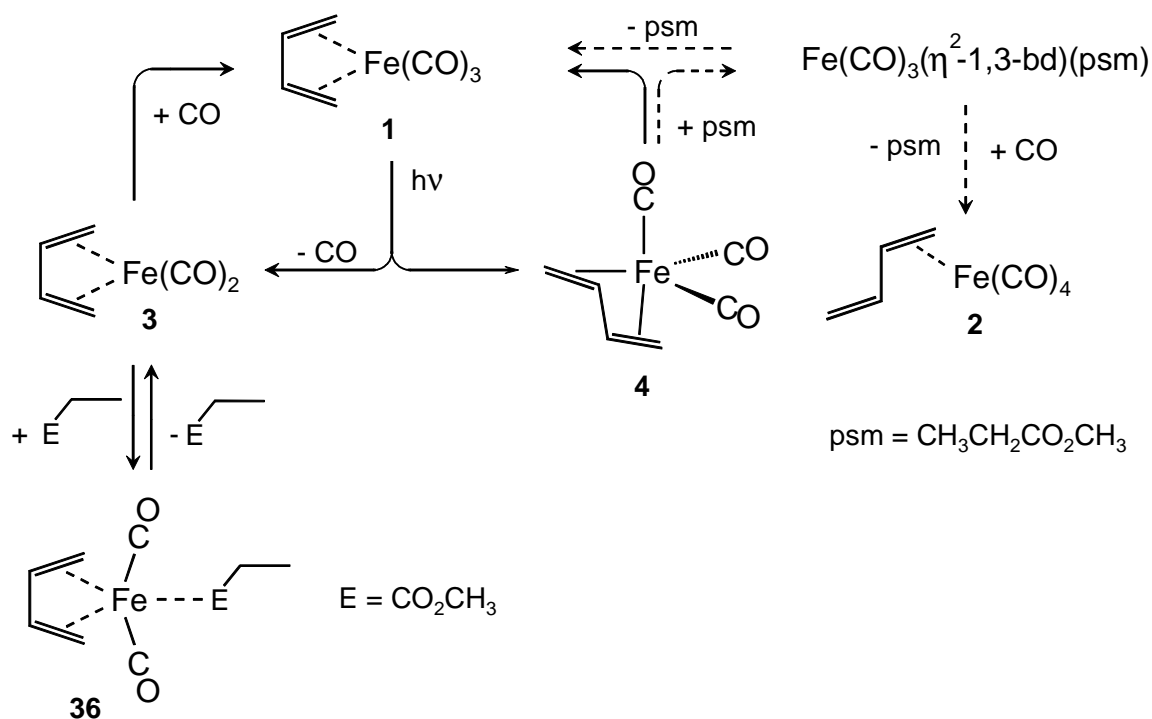


Abbildung 45: v(CO)-Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in Cyclohexanlösung) in Gegenwart von Propionsäuremethylester (psm, 15 mM) unter CO-Atmosphäre bei ca. 25°C . \Rightarrow (A) Spektrum nach $2 \mu\text{s}$ (10 μs Gesamtmesszeit) mit den Ausbleichbanden von **1** sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) (2024/1962/1944 cm^{-1} , schattierte Flächen) und von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ (**36**, \bullet) (1914 cm^{-1}). Zur Verdeutlichung von Überlappungseffekten ist die zu erwartende zweite v(CO)-Bande von **36** in Form eines senkrechten Balkens eingefügt. Im Ester-carbonylbereich ist die ausgebleichte Absorption des freien Esters bei 1750 cm^{-1} sowie die Produktbande des koordinierten Esters (1688 cm^{-1}) erkennbar. \Rightarrow (B) Spektrum nach 450 μs (500 μs Gesamtmesszeit). \Rightarrow (C) Spektrum nach 18 ms (20 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven (500 μs Gesamtmesszeit) von **1** und **36** bei den angegebenen Wellenzahlen. \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurven (20 ms Gesamtmesszeit) von **1** und **4** bei den angegebenen Wellenzahlen.

Schema 25^[252]

Der in Komplex **36** nur schwach gebundene Propionsäuremethylester wird durch das in Lösung befindliche Kohlenmonoxid unter teilweiser Rückbildung des Edukts **1** verdrängt. Die Auswertung mehrerer $\Delta A(t)$ -Kurven für **36** und **1** (einschließlich der in Abbildung 45D gezeigten) ergab eine Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = 11430 (\pm 770) \text{ s}^{-1}$. Eine Erhöhung der Konzentration an Propionsäuremethylester in der Lösung führt zu einer Stabilisierung von Spezies **36** und damit zu einer Verminderung der Geschwindigkeit dieser Reaktion, während bei niedrigerer Konzentration an Propionsäuremethylester der Prozess bedeutend schneller abläuft (Tabelle 7). Demnach liegt **36** im Gleichgewicht mit dem Dicarboxylfragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) vor, das aus diesem Gleichgewicht heraus durch CO unter Rückbildung von **1** abgefangen wird, Schema 25.

In dem nach 450 μs aufgenommenen Differenzspektrum (Abbildung 45B) ist **36** vollständig verschwunden, und das Ausbleichen von **1** ist dementsprechend vermindert. Auf der Produktseite ist nun nur noch das Bandenmuster von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) zu beobachten. Dieser langlebige Transient verschwindet mit $k_{\text{obs}} = 292 (\pm 14) \text{ s}^{-1}$, wie durch Auswertung mehrerer $\Delta A(t)$ -Kurven für **4** (einschließlich der in Abbildung 45E gezeigten) ermittelt wurde. Dabei wird weiteres Edukt **1** in einem zweiten Schub zurückgebildet. Zur Illustration sei auf die $\Delta A(t)$ -Kurve bei 2056 cm^{-1} verwiesen.

Auch die Umlagerung **4** \rightarrow **1** wird durch die Konzentration an Propionsäuremethylester kinetisch beeinflusst. Hier bewirkt eine Konzentrationserhöhung jedoch nicht eine Verzögerung, sondern eine Beschleunigung der Rückbildung von **1** (Tabelle 7). Dieser gegenläufige Effekt führt dazu, dass in Gegenwart von 150 mM Propionsäuremethylester nach dem vollständigen Verschwinden von **4** immer noch restliches $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ (**36**) im Differenzspektrum sichtbar ist.

Tabelle 7: Einfluß der Konzentration an Propionsäuremethylester auf die Kinetik der Rückbildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) aus $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ (**36**).

c_{psm} [mM]	4 \rightarrow 1 k_{obs} [s^{-1}]	36 \rightarrow 1 k_{obs} [s^{-1}]
1.50	133 (± 12)	38590
15.00	292 (± 14)	11430 (± 770)
150.00	1590 (± 327)	1043 (± 40)

Vermutlich läuft die Umlagerung **4** \rightarrow **1** teils direkt und teils über die Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})(\text{L})$ ($\text{L} = \text{psm}$) als Zwischenstufe ab, wie in Schema 25 in Anlehnung an ähnliche Fälle mit $\text{L} = \text{tmp}$ (**35**, Schema 24) oder $\eta^2\text{-1,3-bd}$ (**25**; Schema 17, Schema 18 und Schema 23) formuliert ist.

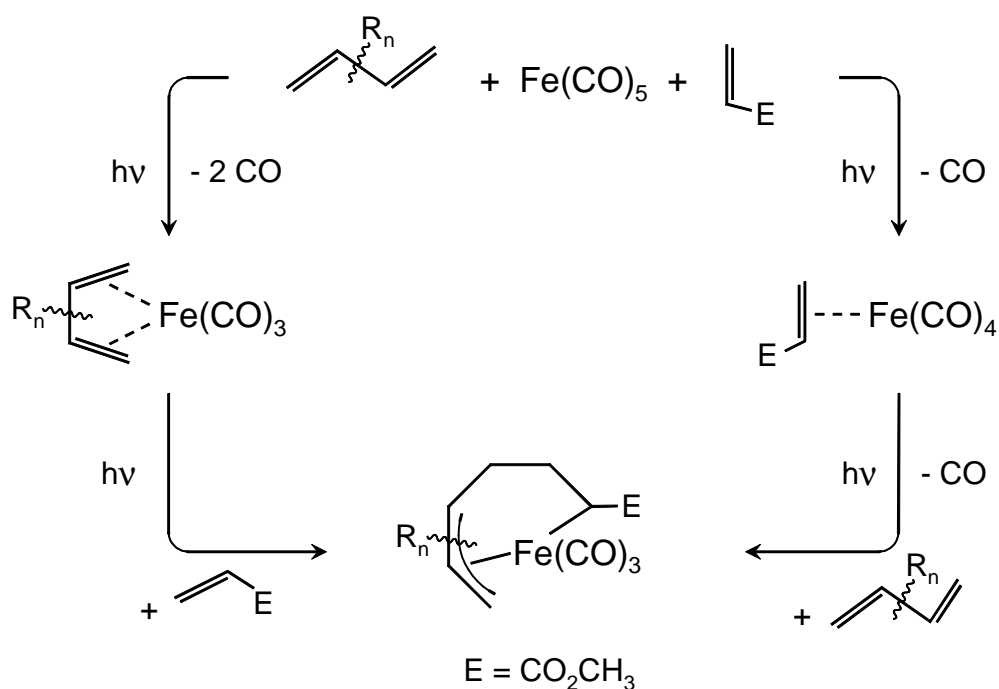
Auch nach dem vollständigen Verschwinden von **4** und **36** geht das Ausbleichen des Edukts **1** nicht vollständig zurück, wie in Abbildung 45C dokumentiert. In Analogie zu den Beobachtungen in Abwesenheit von Propionsäuremethylester (Abschnitt 3.1.2.1, Abbildung 7) bleibt eine schwache Produktabsorption bei ca. 2004 cm^{-1} sichtbar. Diese wird dem vermutlich aus **4** als Nebenprodukt gebildeten Tetracarbonylkomplex $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) zugeschrieben, Schema 25.

3.5 Untersuchungen zum Mechanismus der photoinduzierten Addition von Acrylsäuremethylester an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ und der Rückspaltung des Produktes vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(dien-olefin)}]$

Bei der Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 1,3-Dienen und α, β -ungesättigten Estern werden in einer "Eintopf-Synthese" Produkte erhalten, in denen das Dien und die Olefin-Komponente zur C_6 -Kette verknüpft und als σ, η^3 -koordinierter Ligand an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden sind.^[132,133,134]

Acrylsäuremethylester (asm) als olefinische Komponente wird dabei stets regioselektiv über seine Methylengruppe mit dem jeweiligen Dien verknüpft,^[132,133] Schema 26. Als Photosubstitutionsprodukte des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden zunächst sowohl $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-asm})$ als auch das jeweilige $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ gebildet. Durch fortgesetzte Belichtung werden beide weiter zu den Produkten des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(dien-asm)}]$ umgesetzt, in denen die Estergruppe in Bezug auf die η^3 -Allyl-einheit sowohl *exo*- als auch *endo*-orientiert sein kann.

Schema 26



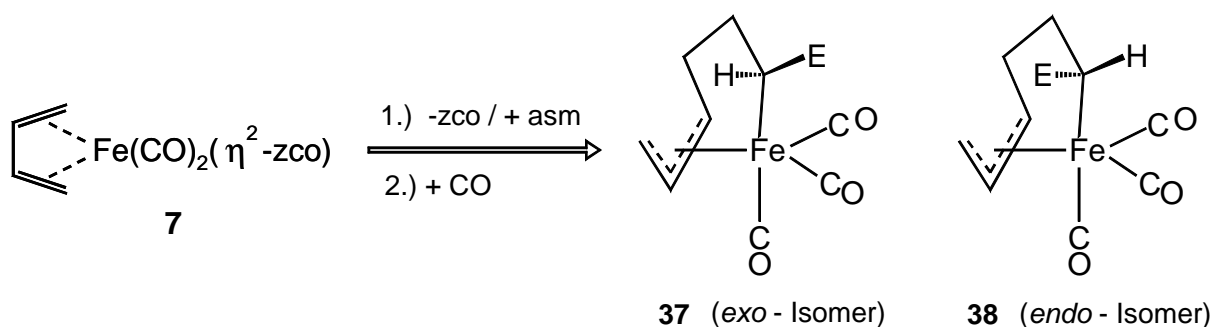
Auf dem über das $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-asm})$ führenden Reaktionsweg spielt ein Komplex des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})(\eta^2\text{-asm})$ eine Schlüsselrolle als photochemisch erzeugte Zwischenstufe. Diese nimmt anschließend wieder Kohlenmonoxid auf und reagiert unter C-C-Verknüpfung zum $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(dien-asm)}]$ -Produkt ab. Konkret nachgewiesen wurde diese Reaktionsfolge mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als Dien-Komponente.^[135]

Dass eine solche Zwischenstufe auch an dem alternativen Reaktionsweg über das $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ beteiligt ist, wird, aufbauend auf orientierenden Vorversuchen im Arbeitskreis,^[212] in den nachfolgenden Abschnitten am Beispiel des 1,3-Butadiens als Dien-Komponente verifiziert.

3.5.1 Reaktion von *in situ* erzeugtem $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-butadien})(\eta^2\text{-acrylsäuremethylester})$ mit ^{13}CO

Bei den oben erwähnten orientierenden Versuchen im Arbeitskreis wurde der (Z)-Cyloocten-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) als Quelle für die $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ -Einheit eingesetzt (siehe z. B. Schema 6). Eine als Dunkelreaktion geführte Umsetzung von **7** mit Acrylsäuremethylester und anschließende Zugabe von Kohlenmonoxid lieferte ein Gemisch der beiden stereoisomeren $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ -Addukte **37** und **38**, Schema 27, von denen der letztere deutlich überwog. Die Identifizierung in der Reaktionslösung erfolgte IR-spektroskopisch an Hand der aus der Literatur bekannten CO-Streckschwingungsmuster.^[132,133]

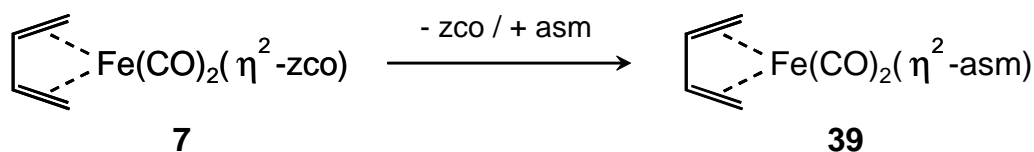
Schema 27



Von beiden Verbindungen liegen in der Literatur sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Daten vor. Darüber hinaus ist die Struktur von **37** (mit *exo*-orientierter Estergruppe) durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert.^[132,133]

Bei einer letztlich auf die Synthese von ^{13}C -markierten Proben der beiden Komplexe **37** und **38** abzielenden Wiederholung dieser Umsetzung wird nun zunächst der einleitende Olefinaustausch (Schema 28) unter Argonatmosphäre durchgeführt und mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt.

Schema 28



Dazu fügt man einer gekühlten Lösung (-60°C) von Acrylsäuremethylester in *n*-Hexan Lösung den Komplex $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{zco})$ (**7**) zu. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur verschwinden im IR-Spektrum die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden des Eduktes **7** (Tabelle 5), während gleichzeitig neue, dem Austauschprodukt $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) zuzuschreibende Absorptionen erscheinen (Abbildung 46).

Die Estercarbonylschwingung von **39** liegt bei ca. 1725 cm^{-1} und ist damit gegenüber dem freien Acrylester (ca. 1740 cm^{-1}) signifikant niederfrequent verschoben, eine Beobachtung, die z. B. auch bei $\text{Fe(CO)}_4(\eta^2\text{-asm})$ ^[94] gemacht wurde.

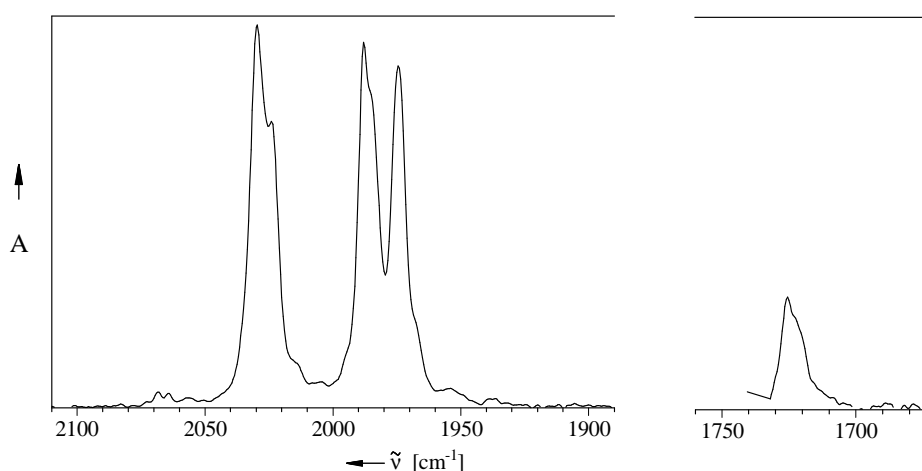
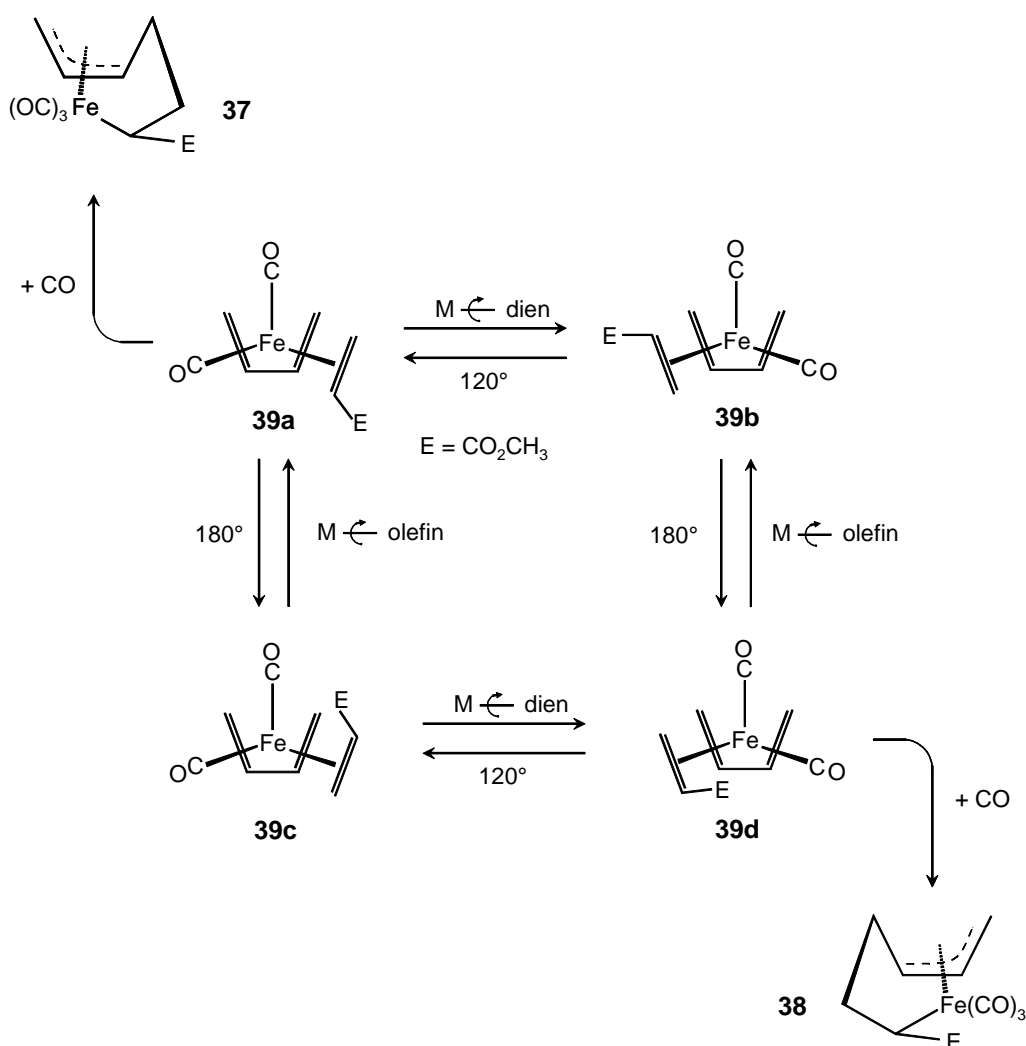


Abbildung 46: Nach Umsetzung von **7** mit Acrylsäuremethylester in *n*-Hexanlösung unter Argonatmosphäre aufgenommenes FT-IR-Spektrum von $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) mit Banden im Metallcarbonyl- und Estercarbonylbereich (2029.7/2024(Sch), 1987.9/1985(Sch), 1974.4/1968(Sch) cm^{-1} ; 1725.6/1720(Sch) cm^{-1}).

Aus der Zahl der Metallcarbonylbanden ist zu schließen, dass es sich bei **39** nicht um eine einzige Verbindung, sondern um ein Gemisch mehrerer Spezies handelt. Das Spektrum hat große Ähnlichkeit mit dem des analogen, durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-asm})$ und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien hergestellten $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\eta^2\text{-asm})$ (2023/2018, 1981/1977.5, 1968 cm^{-1} ; $1724/1711(\text{Sch})\text{ cm}^{-1}$).^[133,135] Die Differenz von ca. 6 cm^{-1} bei den CO-Streckschwingungsbanden spiegelt den elektronenschiebenden Einfluss der Methylgruppen am Dien wider.

Legt man in Analogie zu dem (Z)-Cycloocten-Komplex **7** (Abbildung 19) eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie mit dem η^2 -gebundenen Olefinliganden in einer basalen Position zu Grunde, so sind für **39** insgesamt vier Strukturen denkbar. Diese unterscheiden sich, wie schon früher für das $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\eta^2\text{-asm})$ formuliert,^[133,135] durch die Orientierung des Acrylesters und können durch Rotation um die Metall-Dien- bzw. Metall-Olefin-Achse ineinander übergehen, Schema 29.

Schema 29



Nur in zwei der vier Strukturen, **39a** und **39d**, befindet sich die Methylengruppe des Acrylesters in räumlicher Nähe zu einem terminalen C-Atom des Diens, so dass nur diese zwei Spezies für die C-C-Verknüpfung in Frage kommen. Offensichtlich liefert **39a** letztlich das *exo*-Produkt **37** und **39d** das *endo*-Produkt **38**, Schema 29.

Mit zwei CO-Streckschwingungen für jede der vier Spezies des Systems $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39a/b/c/d**) könnte man somit insgesamt vier Bandenpaare erwarten. Im Spektrum (Abbildung 46) sind im Bereich unterhalb von 1990 cm^{-1} in der Tat zwei Maxima mit je einer Schulter erkennbar, während sich im hochfrequenten Bereich offenbar mehrere Banden überlagern, so dass dort nur ein Maximum mit einer Schulter sichtbar ist.

Zur Darstellung von ^{13}CO -markiertem **37** und **38** (**37***, **38***) wird *in situ* erzeugtes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) mit ^{13}CO umgesetzt. Dazu wird die Reaktionslösung eingefroren, das Gefäß evakuiert, mit ^{13}CO begast und dann erwärmt. Ein unmittelbar nach Erreichen der Raumtemperatur aufgenommenes IR-Spektrum (Abbildung 47A) zeigt, dass **39** zu diesem frühen Zeitpunkt schon vollständig verschwunden und damit die Abreaktion zu **37*** und **38*** beendet ist. Da sich das Produktspektrum jedoch im weiteren Verlauf noch erheblich verändert (Abbildung 47B), wird die Lösung weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und erst dann aufgearbeitet.

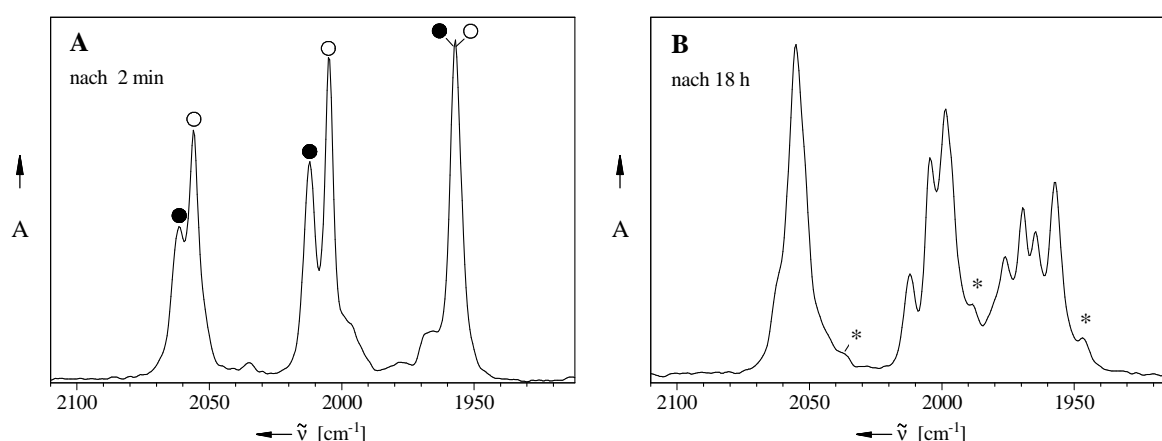
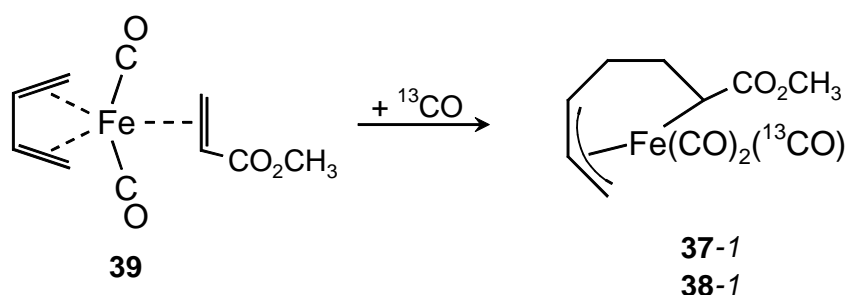


Abbildung 47: ⇒(A) Unmittelbar nach der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) mit ^{13}CO aufgenommenes FT-IR-Spektrum mit Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 2061 (●), 2056 (○), 2012 (●), 2005 (○) und 1957 cm^{-1} (●, ○). Die Zuordnung wird später im Text diskutiert. ⇒(B) Nach 18 Stunden aufgenommenes Spektrum mit Absorptionen bei etwa 2060 (Sch), 2055 , 2012 , 2004 , 1999 , 1976 , 1969 , 1965 und 1957 cm^{-1} .

Wie schon bei der in der Literatur beschriebenen Darstellung^[132] von **37** und **38** ließ sich **37*** durch Auskristallisieren aus dem Produktgemisch abtrennen und anschließend das in der Mutterlauge verbliebene **38*** durch Säulenchromatographie isolieren. Eine erste Zuordnung erfolgte dabei an Hand der für **37** und **38** bekannten,^[132,133] unterschiedlichen Frequenzen im Estercarbonylbereich.

Die massenspektrometrischen Analysen ergaben, dass sowohl **37*** als auch **38*** im wesentlichen (93 % bzw. 89 %) aus monomarkiertem $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37-I**, **38-I**) bestanden, d. h. $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) hat im Zuge der C-C-Verknüpfung erwartungsgemäß selektiv ein ^{13}CO aufgenommen, Schema 30.

Schema 30

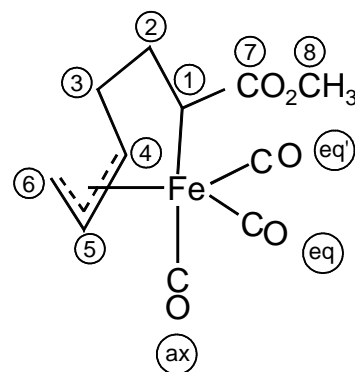


Zur weiteren Sicherstellung der Identität beider Produkte wurden ^{13}C -NMR Spektren aufgenommen und mit den aus der Literatur bekannten Daten^[133] von **37** und **38** verglichen (Tabelle 8). Die Abweichungen liegen innerhalb der Messfehler.

Die Intensitäten der Signale im Carbonylbereich sind durch die Einführung des ^{13}CO erwartungsgemäß enorm verstärkt, und zwar für alle drei Linien in gleichem Maße. Damit ist belegt, dass sich das ^{13}CO auf die drei Positionen gleichmäßig verteilt, d. h. bei **37-I** und **38-I** handelt es sich jeweils um 1:1:1 Gemische der drei denkbaren Stereoisotopomeren.

Dementsprechend werden jeweils neun intensive Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von **37-I** (Abbildung 48) und **38-I** (Abbildung 49) beobachtet, die mit Hilfe der *Teller-Redlich*-Produktenregel (Gl. 17) zu den je drei Dreibandensmustern der vorläufig als **37-1 α /37-1 β /37-1 γ** und **38-1 α /38-1 β /38-1 γ** benannten Stereoisotopomeren zusammengefasst werden.

Zusammen mit den jeweils drei $\nu(\text{CO})$ -Banden der unmarkierten Moleküle stehen damit insgesamt jeweils 12 Frequenzen zur Bestimmung der sechs Kraft- und Wechselwirkungskonstanten zur Verfügung, die im Rahmen der Näherung des CO-faktorierten Kraftfeldes die CO-Streckschwingungen einer $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe mit C_1 -Symmetrie beschreiben: k_α , k_β und k_γ sowie $k_{\alpha,\beta}$, $k_{\alpha,\gamma}$ und $k_{\beta,\gamma}$.

Tabelle 8:¹³C-NMR Daten von **37-I** und **38-I** (in Cyclohexan-*d*₁₂)^{a)}

	37-I		38-I	
C(1)	40.5 (d, 140)	[39.9 (d, 136)]	33.2 (d, 138)	[32.7 (d, 136)]
C(2)	35.8 (t, 129)	[36.2 (t, 129)]	33.6 (t, 128)	[33.1 (t, 127)]
C(3)	31.4 (t, 129)	[30.4 (t, 129)]	30.9 (t, 128)	[29.8 (t, 129)]
C(4)	90.6 (d, 156)	[90.5 (d, 153)]	89.2 (d, 151)	[89.5 (d, 149)]
C(5)	96.9 (d, 157)	[96.4 (d, 159)]	96.7 (d, 154)	[95.8 (d, 156)]
C(6)	56.9 (t, 165) ^{b)}	[57.0 (t, 162)]	58.1 (dd, 165/155) ^{c)}	[57.6 (t, 160)]
C(7)	180.3 (s)	[180.7 (s)]	180.3 (s)	[180.8 (s)]
C(8)	50.3 (q, 145)	[50.3 (q, 146)]	49.8 (q, 145)	[49.9 (q, 146)]
CO(ax)	205.5 (s)	[205.0 (s)]	206.0 (s)	[205.5 (s)]
CO(eq)	211.3 (s)	[211.4 (s)]	211.1 (s)	[211.5 (s)]
CO(eq')	211.8 (s)	[212.1 (s)]	214.0 (s)	[213.9 (s)]

^{a)} δ / ppm, in runden Klammern () sind die Multiplizität und $^1J_{CH}$ / Hz angegeben, in eckigen Klammern [] die Literaturdaten^[133] für **37** und **38**, in Benzol-*d*₆, gemessen. ^{b)} Zusätzliche Kopplung mit $^2J_{CH} = 9$ Hz. ^{c)} Zusätzliche Kopplung mit $^2J_{CH} = 9$ Hz

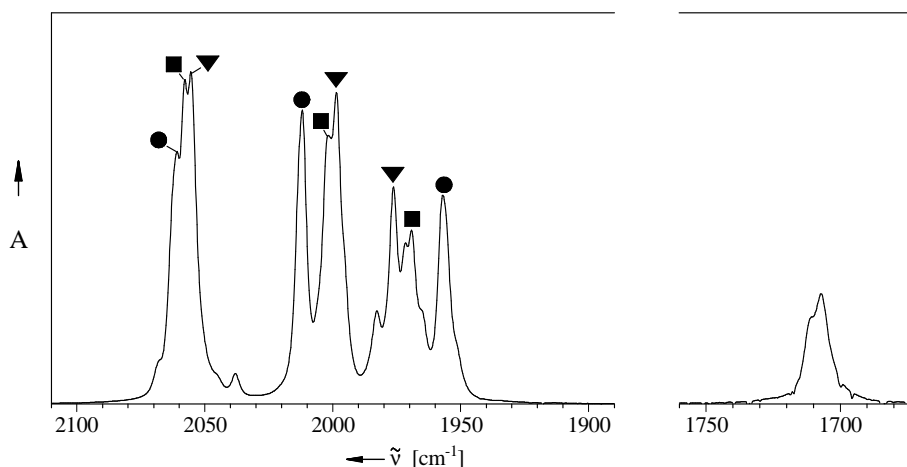


Abbildung 48: CO-Streckschwingungsbereich im FT-IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37-I**) in Hexan mit den drei sich überlagernden Dreibandensmustern von **37-I α** (\Rightarrow **37-I α** ; ●; 2060.9/2011.9/1957.0 cm^{-1}), **37-I β** (\Rightarrow **37-I β** ; ■; 2057.8/2001.8/1969.2 cm^{-1}) und **37-I γ** (\Rightarrow **37-I γ** ; ▼; 2055.4/1998.6/1976.3 cm^{-1}) sowie der Estercarbonyl-Bande bei 1707.2 cm^{-1} .

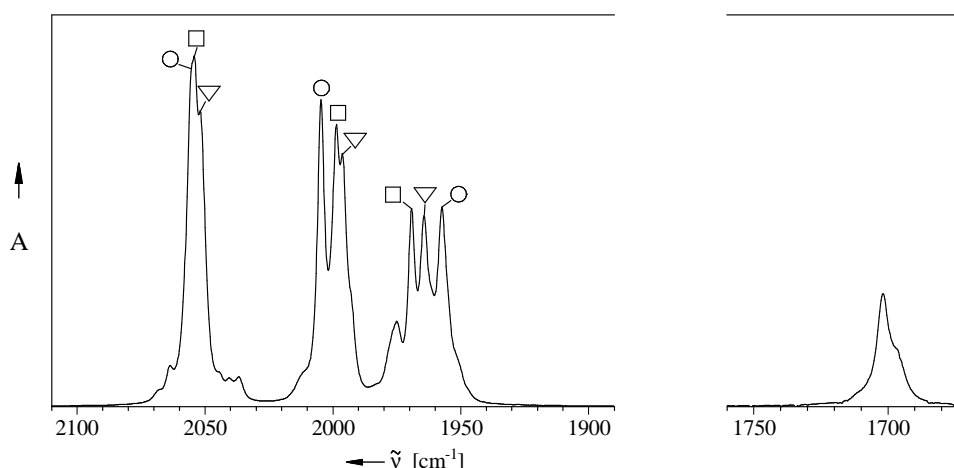
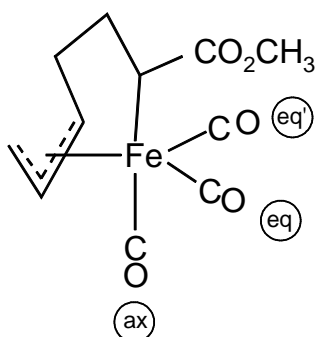


Abbildung 49: CO-Streckschwingungsbereich im FT-IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**38**) in Hexan mit den drei sich überlagernden Dreibandensmustern von **38-I α** (\Rightarrow **38-Iax**; ○; 2055.6/2004.6/1957.4 cm^{-1}), **38-I β** (\Rightarrow **38-Ieq**; □; 2054.2/1998.6/1969.2 cm^{-1}) und **38-I γ** (\Rightarrow **38-Ieq'**; ▽; 2051.9/1996.3/1964.4 cm^{-1}) sowie der Estercarbonyl-Bande bei 1701.9 cm^{-1} .

Der schon bei den CO-Kraftfeldrechnungen von **1**, **4** und **7** eingesetzte “praktische“ Zahlenwert von 0.9772^[38] für den Faktor $(\mu/\mu^*)^{1/2}$ wurde auch im Fall von **37** und **38** verwendet.

Die als Ergebnisse der Rechnungen erhaltenen CO-Kraftfeldparameter (Abbildung 50) geben die Spektren von **37** sowie der drei Stereoisotomeren von **37-I** recht gut wieder, wie die Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Wellenzahlen (Tabelle 9) zeigt. Das gleiche gilt auch für **38** und **38-I** (Tabelle 10). In den Tabellen sind zusätzlich auch die $\nu(\text{CO})$ -Normalkoordinaten aufgelistet.



	37	38
$k_{\text{ax}} (\Leftarrow k_{\alpha})$	1636.5	1638.7
$k_{\text{eq}} (\Leftarrow k_{\beta})$	1661.7	1651.7
$k_{\text{eq}'} (\Leftarrow k_{\gamma})$	1674.0	1661.6
$k_{\text{ax,eq}} (\Leftarrow k_{\alpha,\beta})$	36.1	35.6
$k_{\text{ax,eq}'} (\Leftarrow k_{\alpha,\gamma})$	34.8	36.0
$k_{\text{eq,eq}'} (\Leftarrow k_{\beta,\gamma})$	31.9	33.0

Abbildung 50: CO-Kraft- und Wechselwirkungskonstanten [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] für die zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ -Komplexe **37** und **38**.

Tabelle 9: CO-Streckschwingungsdaten und zugehörige Normalkoordinaten des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ $[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ -Komplexes **37** sowie der drei Stereoisotopomeren der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37-1 α** \Rightarrow **37-1ax** ; **37-1 β** \Rightarrow **37-1eq** und **37-1 γ** \Rightarrow **37-1eq'**).

	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		CO-Normalkoordinaten Q_k bzw. $*Q_k$
	exp	ber	
37	2068.4 2012.8 1995.2	2068.1 2012.5 1995.4	$0.4807r_{\text{ax}} + 0.5807r_{\text{eq}} + 0.6571r_{\text{eq'}}$ $-0.1468r_{\text{ax}} - 0.6854r_{\text{eq}} + 0.7132r_{\text{eq'}}$ $0.8645r_{\text{ax}} - 0.4393r_{\text{eq}} - 0.2442r_{\text{eq'}}$
(37-1α) \Downarrow 37-1ax (●)	2060.9 2011.9 1957.0	2061.0 2012.2 1956.9	$0.3036*r_{\text{ax}} + 0.6225r_{\text{eq}} + 0.7214r_{\text{eq'}}$ $0.0510*r_{\text{ax}} + 0.7454r_{\text{eq}} - 0.6647r_{\text{eq'}}$ $0.9514*r_{\text{ax}} - 0.2386r_{\text{eq}} - 0.1945r_{\text{eq'}}$
(37-1β) \Downarrow 37-1eq (■)	2057.8 2001.8 1969.2	2058.2 2002.1 1969.4	$0.5248r_{\text{ax}} + 0.3440*r_{\text{eq}} + 0.7786r_{\text{eq'}}$ $0.7556r_{\text{ax}} + 0.2330*r_{\text{eq}} - 0.6122r_{\text{eq'}}$ $-0.3920r_{\text{ax}} + 0.9096*r_{\text{eq}} - 0.1377r_{\text{eq'}}$
(37-1γ) \Downarrow 37-1eq' (▼)	2055.4 1998.6 1976.3	2055.3 1998.3 1976.0	$0.5652r_{\text{ax}} + 0.7276r_{\text{eq}} + 0.3888*r_{\text{eq'}}$ $0.7091r_{\text{ax}} - 0.6693r_{\text{eq}} - 0.2217*r_{\text{eq'}}$ $-0.4216r_{\text{ax}} - 0.1504r_{\text{eq}} + 0.8942*r_{\text{eq'}}$

Tabelle 10: CO-Streckschwingungsdaten und zugehörige Normalkoordinaten des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ $[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ -Komplexes **38** sowie der drei Stereoisotopomeren der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**38-1 α** \Rightarrow **38-1ax** ; **38-1 β** \Rightarrow **38-1eq** und **38-1 γ** \Rightarrow **38-1eq'**).

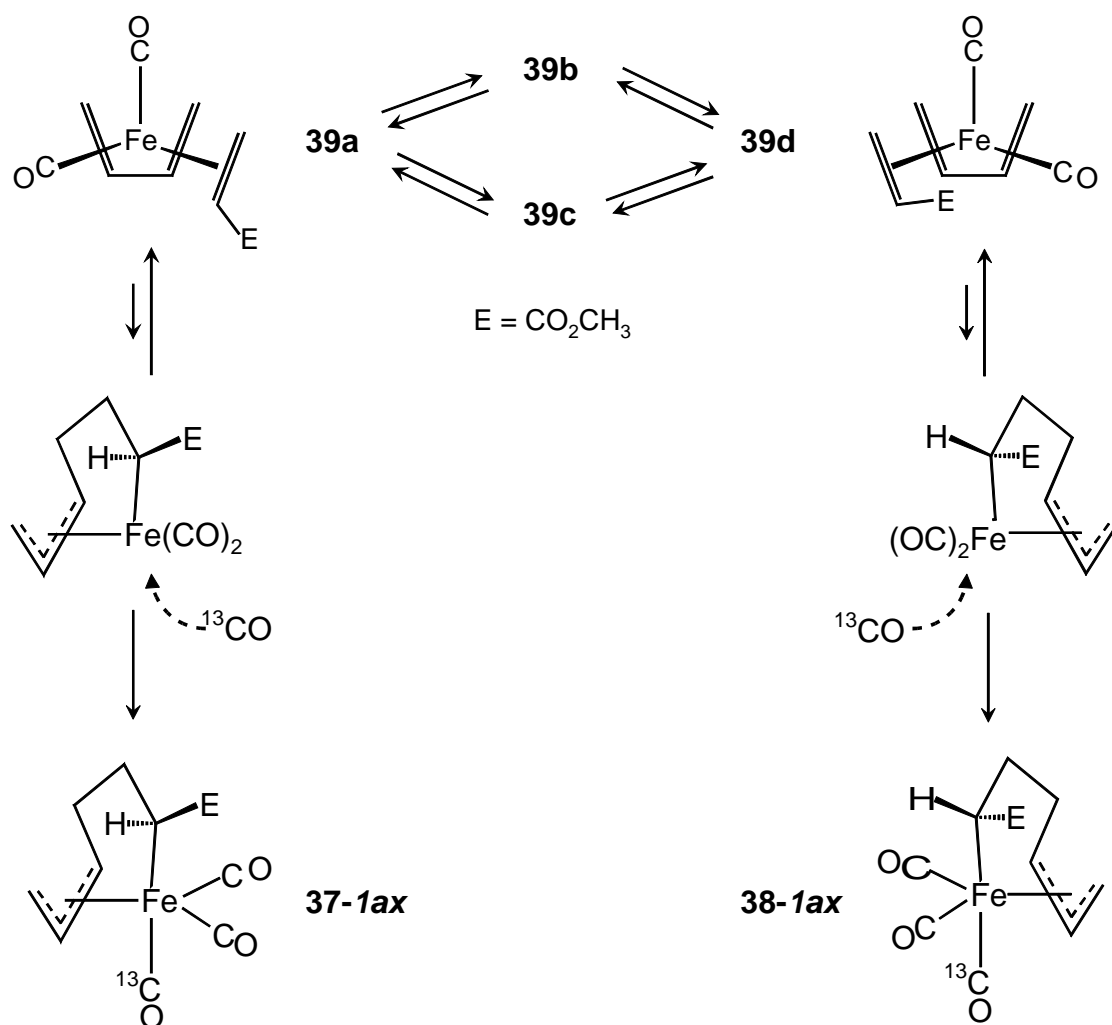
	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		CO-Normalkoordinaten Q_k bzw. $*Q_k$
	exp	ber	
38	2064.5 ^{a)} 2005.0 ^{a)} 1994.5 ^{a)}	2064.1 2004.9 1994.6	$0.5234r_{\text{ax}} + 0.5699r_{\text{eq}} + 0.6334r_{\text{eq'}}$ $-0.1470r_{\text{ax}} - 0.6718r_{\text{eq}} + 0.7260r_{\text{eq'}}$ $0.8393r_{\text{ax}} - 0.4732r_{\text{eq}} - 0.2678r_{\text{eq'}}$
(38-1α) \Downarrow 38-1ax (○)	2055.6 2004.6 1957.4	2055.7 2004.7 1957.3	$0.3279*r_{\text{ax}} + 0.6263r_{\text{eq}} + 0.7072r_{\text{eq'}}$ $0.0363*r_{\text{ax}} + 0.7397r_{\text{eq}} - 0.6719r_{\text{eq'}}$ $0.9440*r_{\text{ax}} - 0.2460r_{\text{eq}} - 0.2199r_{\text{eq'}}$
(38-1β) \Downarrow 38-1eq (□)	2054.2 1998.6 1964.4	2054.4 1998.7 1964.4	$0.5810r_{\text{ax}} + 0.3442*r_{\text{eq}} + 0.7375r_{\text{eq'}}$ $0.7463r_{\text{ax}} + 0.1364*r_{\text{eq}} - 0.6515r_{\text{eq'}}$ $-0.3249r_{\text{ax}} + 0.9289*r_{\text{eq}} - 0.1776r_{\text{eq'}}$
(38-1γ) \Downarrow 38-1eq' (▽)	2051.9 1996.3 1969.2	2052.0 1996.2 1969.1	$0.6119r_{\text{ax}} + 0.6919r_{\text{eq}} + 0.3833*r_{\text{eq'}}$ $0.7114r_{\text{ax}} - 0.6932r_{\text{eq}} - 0.1158*r_{\text{eq'}}$ $-0.3458r_{\text{ax}} - 0.2018r_{\text{eq}} + 0.9163*r_{\text{eq'}}$

^{a)} Der Literatur^[133] entnommene Daten.

Unter den drei CO-Gruppen des *fac*-Fe(CO)₃-Gerüsts sollten sich die beiden in den äquatorialen Positionen befindlichen weniger voneinander unterscheiden als von derjenigen in der axialen Position. Ausgehend von dieser Überlegung werden die Kraftkonstanten k_β und k_γ den zwei äquatorialen CO-Gruppen und k_α der axialen CO-Gruppe zugeschrieben. Damit können die stereoisotopomeren Fe(CO)₂(¹³CO)[σ,η^3 -(bd-asm)]-Moleküle wie folgt umbenannt werden: **37-1 α /37-1 β /37-1 γ** \Rightarrow **37-1ax/37-1eq/37-1eq'** (siehe Abbildung 48 bzw. Tabelle 9) und **38-1 α /38-1 β /38-1 γ** \Rightarrow **38-1ax/38-1eq/38-1eq'** (siehe Abbildung 49 bzw. Tabelle 10).

Daraus folgt als mechanistisch wichtige Konsequenz, dass das unmittelbar nach der Umsetzung von Fe(CO)₂(η^4 -1,3-bd)(η^2 -asm) (**39**) mit ¹³CO IR-spektroskopisch beobachtete Produktgemisch (Abbildung 47A) nur die Spezies **37-1ax** (●; 2061/2012/1957 cm⁻¹) und **38-1ax** (○; 2056/2005/1957 cm⁻¹) enthält, d. h. das Kohlenmonoxid tritt im Zuge der Verknüpfung des Diens mit dem Acrylester zunächst selektiv in die axiale Position ein, Schema 31.

Schema 31



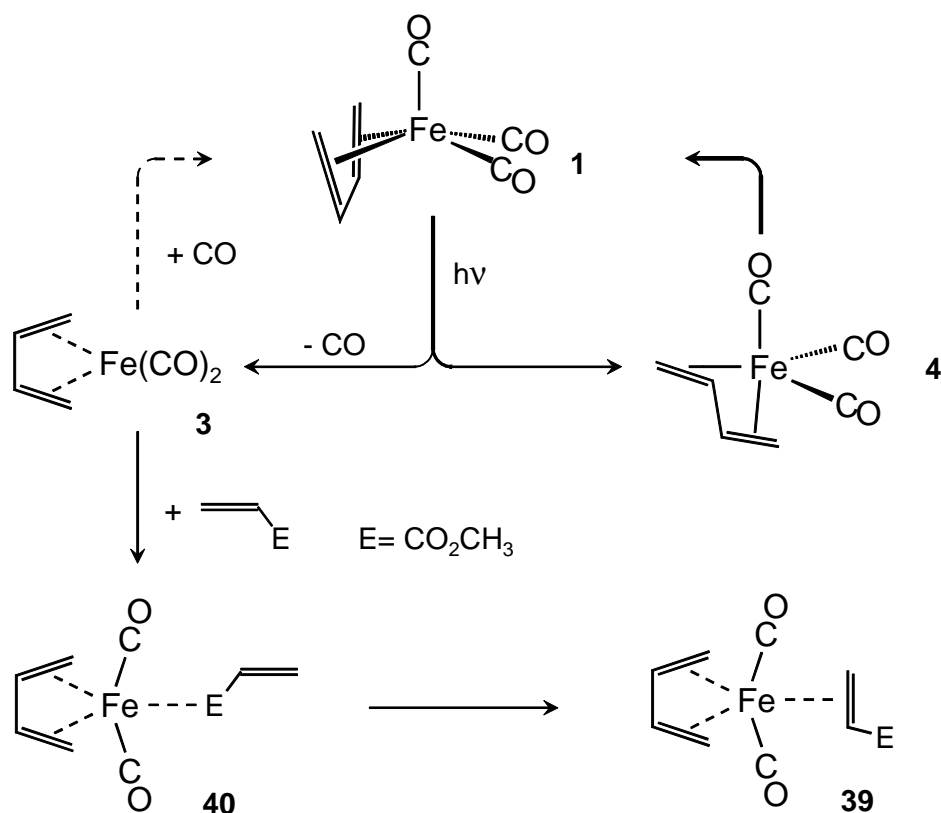
Die in Abbildung 47A deutlich höhere Intensität des Bandenpaares 2056/2005 cm^{-1} (○) im Vergleich zu dem Bandenpaar 2061/2012 cm^{-1} (●) läßt erkennen, dass das Produkt mit *endo*-orientierter Estergruppe (**38-*Iax***) gegenüber dem mit *exo*-orientierter Estergruppe (**37-*Iax***) bevorzugt gebildet wird, eine Beobachtung, die auch schon bei der Erzeugung der unmarkierten Komplexe **37** und **38** gemäß Schema 27 gemacht wurde.

Der anschließend stattfindende intramolekulare $\text{CO}/^{13}\text{CO}$ Platzwechsel, der zur gleichmäßigen Verteilung des ^{13}CO auf alle drei Carbonyl-Positionen von **37** und **38** führt, ist ein sehr langsamer, erst nach vielen Stunden beendeter Prozess. Das in Abbildung 47B gezeigte Spektrum resultiert aus der Überlagerung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen sämtlicher Stereoisotopomeren von **37-*I*** und **38-*I***. Die in dieser Abbildung mit einem * markierten schwachen Absorptionen sind Molekülen mit mehr als einer ^{13}CO -Gruppe zuzuschreiben.

3.5.2 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1**) in Gegenwart von Acrylsäuremethylester

Zur Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) in Anwesenheit von überschüssigen Acrylsäuremethylester in CO-gesättigtem Cyclohexan werden zwei Versuche mit Gesamt-messzeiten von 100 μs (Abbildung 51) und 40 ms (Abbildung 52) vorgestellt.

Das nach 2.5 μs registrierte IR-Differenzspektrum (Abbildung 51A) gibt noch keinen Hinweis auf das erwartete Substitutionsprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**, Abbildung 46). Auf der Produktseite ist neben den schattiert hervorgehobenen Absorptionen des bekannten Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-*s-trans*-1,3-bd})$ (**4**) eine weitere Bande bei 1914 cm^{-1} zu sehen. Bei der gleichen Position wurde bei dem analogen Versuch mit Propionsäuremethylester (Abbildung 45A) die A“- $\nu(\text{CO})$ -Bande von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ (**36**) beobachtet. Es ist daher naheliegend, im vorliegenden Fall die Bande bei 1914 cm^{-1} der A“- $\nu(\text{CO})$ -Schwingung einer $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{asm})$ -Spezies (**40**) zuzuordnen, in welcher der Acrylsäuremethylester über seine Esterfunktion an das Metall gebunden ist, Schema 32. Das durch photolytische CO-Abspaltung erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) ist in dem abgebildeten Spektrum nicht mehr sichtbar. Seine Existenz als kurzlebiges Zwischenprodukt wird aber durch die eingefügten $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2000 und 1934 cm^{-1} dokumentiert.

Schema 32^[252]

In Analogie zu **36** ist auch für **40** eine zweite, höherfrequente $\nu(\text{CO})$ -Bande (A') bei ca. 1980 cm^{-1} zu erwarten, deren Position in Abbildung 51A durch einen Balken gekennzeichnet ist.

Die A'' $\nu(\text{CO})$ -Bande von **40** bei 1914 cm^{-1} verschwindet (Abbildung 51C) erheblich schneller [$k_{\text{obs}} = 112700 (\pm 3200) \text{ s}^{-1}$; Auswertung mehrerer $\Delta A(t)$ -Kurven in diesem Bereich] als die entsprechende Bande des Propionesterproduktes **36** [$k_{\text{obs}} = 11430 (\pm 770) \text{ s}^{-1}$; Tabelle 7]. Wie das konstant bleibende Ausbleichen bei 2054 cm^{-1} zeigt, wird dabei jedoch nicht der Acrylester durch CO unter Rückbildung des Eduktes **1** verdrängt. Statt dessen deutet sich die Umlagerung zum $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) an, erkennbar an der Zunahme der Absorptionen bei 2024 und 1968 cm^{-1} .

Dieser Trend ist in Abbildung 51B durch aufwärts gerichtete Pfeile (\uparrow) an den genannten Positionen ebenso hervorgehoben wie das Erscheinen der Estercarbonylbande bei 1720 cm^{-1} , die gegenüber dem freien Acrylsäuremethylester um ca. 20 cm^{-1} niederfrequent verschoben ist. Daran ist zu erkennen, dass der Acrylsäureester nun über die Olefinfunktion an das Eisen gebunden ist, Schema 32.

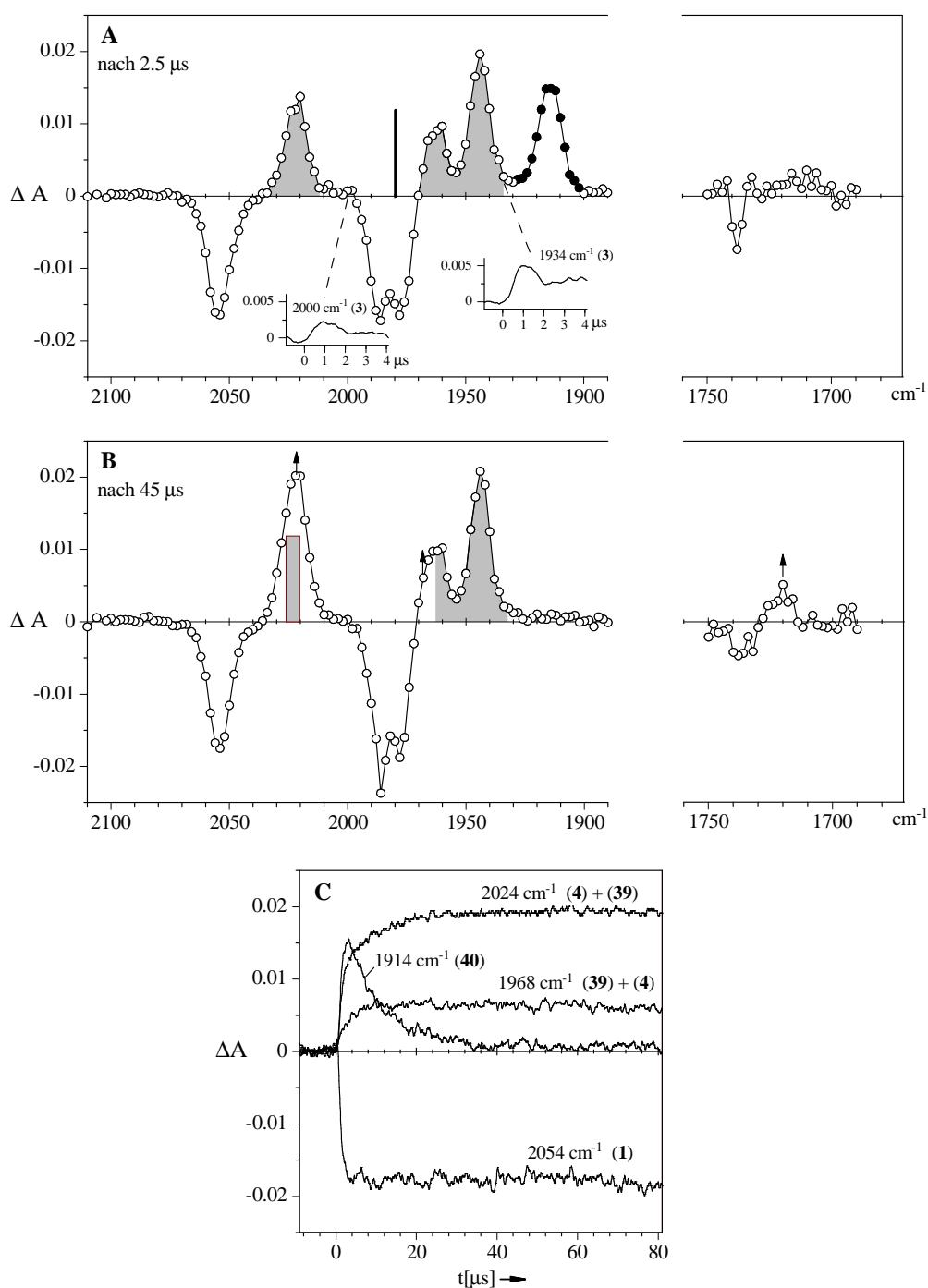


Abbildung 51: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in Cyclohexanlösung) in Gegenwart von Acrylsäuremethylester (asm, 15 mM) unter CO-Atmosphäre bei ca. 25°C (100 μs Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 2.5 μs mit den Ausbleichbanden von **1** und des freien Esters (1738 cm^{-1}) sowie den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) (schattierte Flächen) und von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{asm})$ (**40**, \bullet) (1914 cm^{-1}). Der senkrechte Balken kennzeichnet die Position der zweiten für **40** zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Bande. \Rightarrow (B) Spektrum nach 45 μs . Die Pfeile (\uparrow) bei 2024, 1968 und 1720 cm^{-1} kennzeichnen die Absorptionszunahme durch Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**). \Rightarrow (C) $\Delta A(t)$ -Kurven von **1**, **40** sowie **4/39** bei den angegebenen Wellenzahlen.

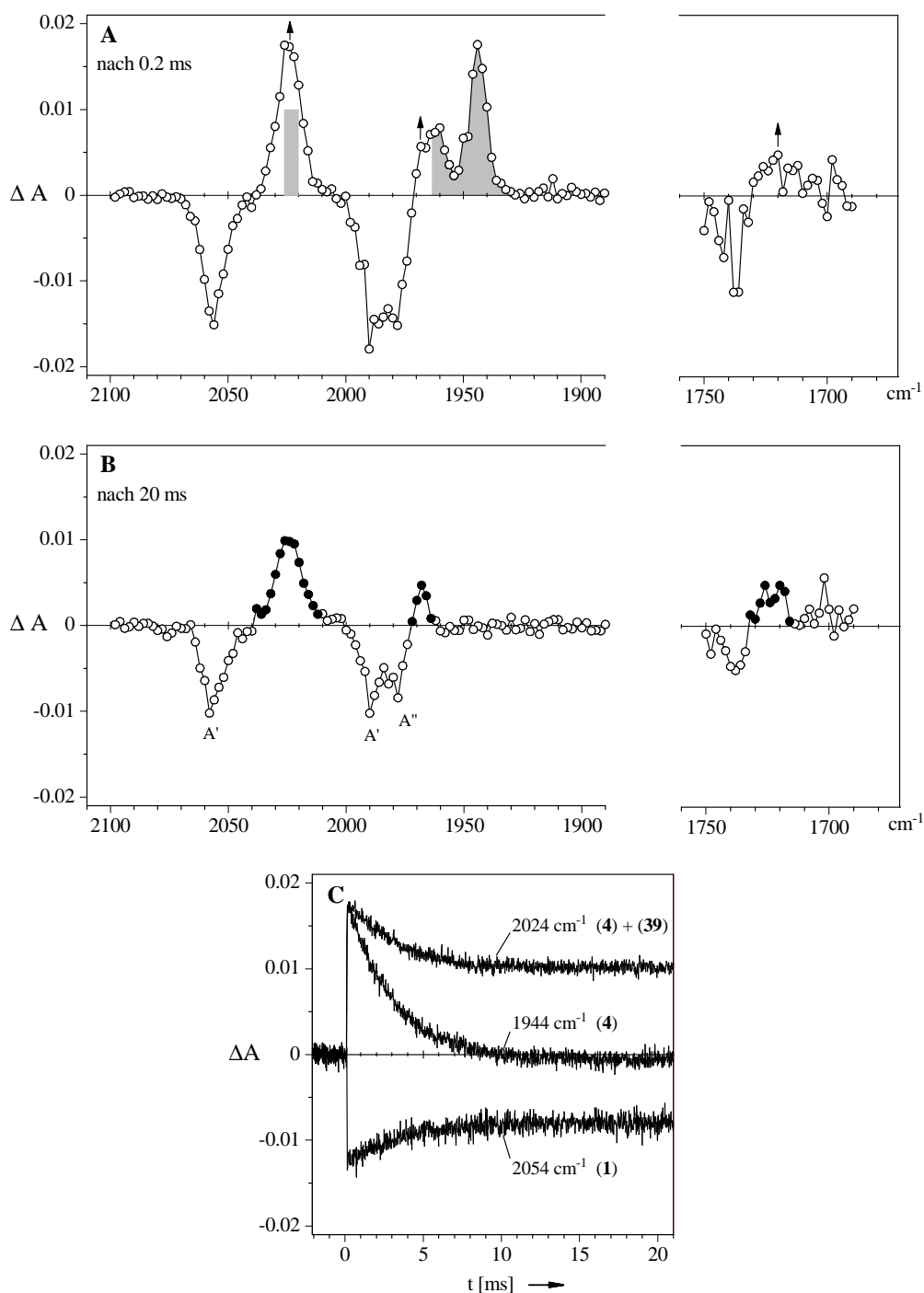


Abbildung 52: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in Cyclohexanlösung) in Gegenwart von Acrylsäuremethylester (asm, 15 mM) unter CO-Atmosphäre bei ca. 25 °C (40 ms Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (**A**) Spektrum nach 0.2 ms mit den in Abbildung 51B genannten Ausbleich- und Produktbanden. \Rightarrow (**B**) Spektrum nach 20 ms mit den Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**, \bullet) bei 2024, 1968 und 1720 cm^{-1} . \Rightarrow (**C**) $\Delta A(t)$ -Kurven von **1**, **4** sowie **4/39** bei den angegebenen Wellenzahlen.

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **39** sind zunächst von den ebenfalls dort liegenden Banden des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) überlagert (Abbildung 51B und Abbildung 52A). Dieser Transient verschwindet unter teilweiser Rückbildung von **1** mit einer von der Konzentration an Acrylsäuremethylester abhängigen Geschwindigkeit. Während im vorliegenden Versuch ($c_{\text{asm}} = 15 \text{ mM}$) durch Auswertung mehrerer $\Delta A(t)$ -Kurven für **4** und **1** (einschließlich der in Abbildung 52C gezeigten Kurven) ein Wert für k_{obs} von $314 (\pm 27) \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurde, stieg bei einer um den Faktor 10 höheren Konzentration ($c_{\text{asm}} = 150 \text{ mM}$) k_{obs} auf $1400 (\pm 163) \text{ s}^{-1}$. Demnach wird die Kinetik der Umlagerung **4** \rightarrow **1** durch Acrylsäuremethylester in ähnlicher Weise beeinflusst wie durch Propionsäuremethylester (siehe Tabelle 7).

Das nach dem vollständigen Verschwinden von **4** zu beobachtende Differenzspektrum (Abbildung 52B) zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich neben den Ausbleichbanden von **1** zwei Produktbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) bei 2024 und 1968 cm^{-1} (•) sowie die Absorption im Estercarbonylbereich bei 1720 cm^{-1} . Es fehlt die im FT-IR-Spektrum von **39** (Abbildung 46) vorhandene mittlere $\nu(\text{CO})$ Absorption bei $1987.9/1985(\text{Sch}) \text{ cm}^{-1}$, die durch Überlappung mit den in diesem Bereich liegenden Ausbleichbanden von **1** (A' , A'') ausgelöscht wird. Teilweise ausgelöscht wird die niederfrequente $\nu(\text{CO})$ Absorption bei $1974.4/1968(\text{Sch}) \text{ cm}^{-1}$, deren Maximum sich dabei nach 1968 cm^{-1} verschiebt.

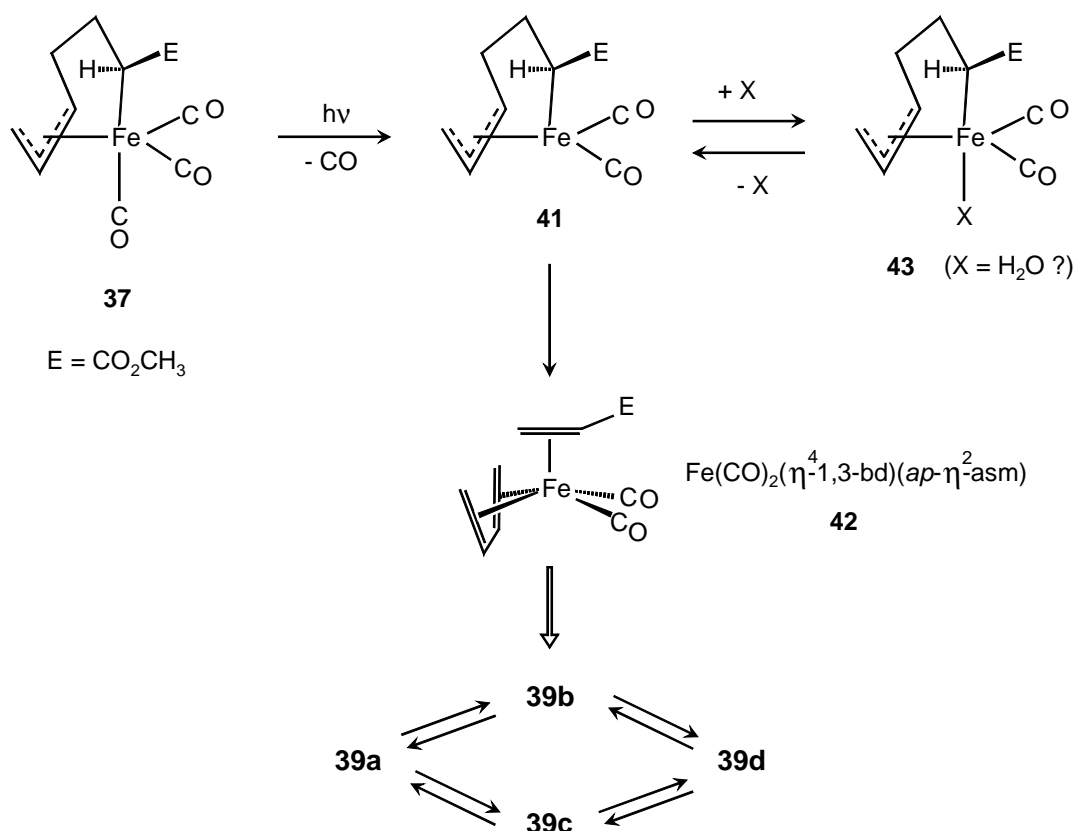
Obwohl die blitzlichtphotolytische Erzeugung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) in CO-gesättigter Lösung durchgeführt wurde, findet sich innerhalb des Messzeitraums von 40 ms noch kein Hinweis auf die nach Schema 29 erwartete weitere Umsetzung zu $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37**, **38**). Auch aus zusätzlichen Einzelmessungen mit Zeitfenstern von bis zu 1 s ließen sich keine konkreten Informationen über den zeitlichen Ablauf der als zweistufige Reaktionsfolge formulierten Umsetzung (Schema 31) gewinnen. Auf Grund der im Abschnitt 3.5.1 geschilderten FT-IR-spektroskopischen Beobachtungen (z. B. Abbildung 47A) läßt sich nicht mehr sagen, als dass der Gesamtprozess nach spätestens 1-2 Minuten beendet ist.

3.5.3 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37**): Rückspaltung der C_6 -Kette

Frühere Arbeiten zum photolytischen Verhalten von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(dmbd-asm)}]$ (dmbd = Dimethylbutadien) haben gezeigt, dass die metallunterstützte C-C-Verknüpfung von Acryl-ester mit einem Dien auch rückgängig gemacht werden kann. Nach IR-spektroskopischen Beobachtungen in Tieftemperatur-Matrizes wird dieser Komplex durch photolytische CO-Abspaltung in das Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(dmbd-asm)}]$ überführt.^[136] Bei Belichtung in Lösung hingegen wird nicht nur CO eliminiert, sondern es kommt darüber hinaus auch zur Spaltung der C_6 -Kette unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2,3-dmbd})(\eta^2\text{-asm})$.^[137] Diese durch kontinuierliche Belichtung bewirkte (und auch präparativ genutzte) Umsetzung wurde mittels konventioneller IR-Spektroskopie verfolgt, so dass über kurzlebige Zwischenstufen nichts in Erfahrung zu bringen war.

Die nachfolgend beschriebenen Blitzlichtphotolyseversuche mit schneller Infrarotdetektion (Abbildung 53) zielen darauf ab, diese Informationslücke zu schließen. Sie wurden unter Argonatmosphäre mit dem $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ -Komplex **37** als Edukt durchgeführt. Die Interpretation der Beobachtungen ist im Schema 33 zusammengefasst.

Schema 33^[252]



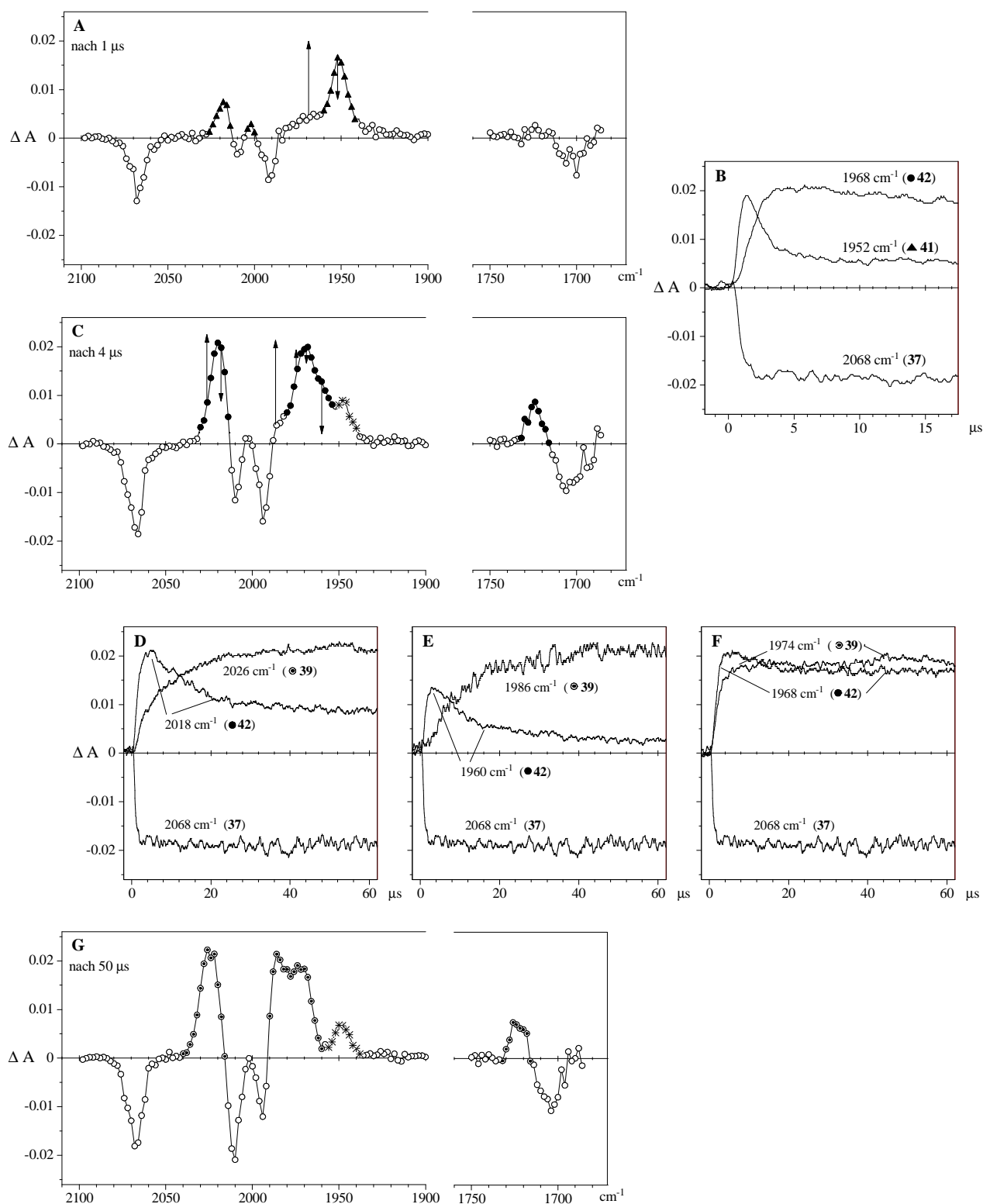


Abbildung 53: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (37) (1.5 mM, in Cyclohexanlösung) unter Argonatmosphäre bei 25 °C.

(A) bis (G): Versuch mit 100 μs Gesamtmesszeit.

(H) bis (J): Versuch mit 500 ms Gesamtmesszeit.

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

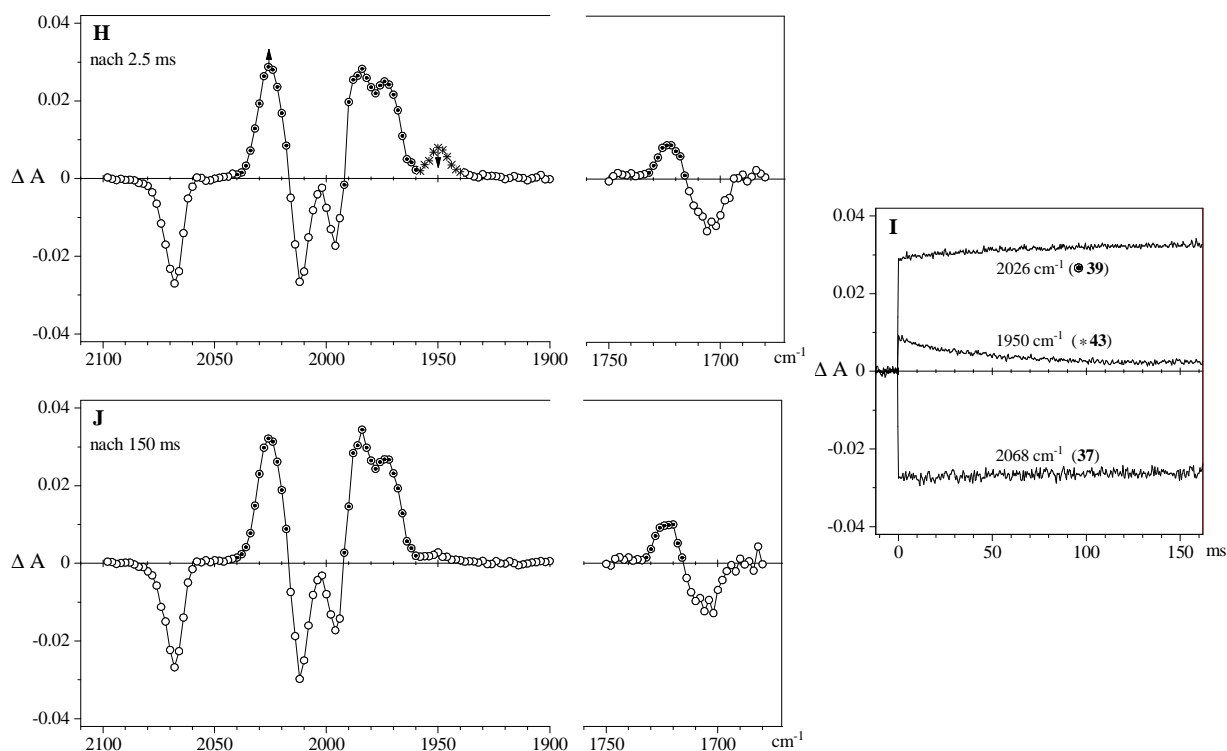


Abbildung 53 (Fortsetzung).

⇒(A) Spektrum nach 1 μs mit den Ausbleichbanden von **37** (2068, 2010, 1992 und ca. 1706 cm^{-1}) sowie Produktabsorptionen bei 2018/2002 und 1952 cm^{-1} (\blacktriangle , **41**). ⇒(B) $\Delta A(t)$ -Kurven von **37** und **41** sowie des Folgeprodukts **42** (\bullet) bei den angegebenen Wellenzahlen. ⇒(C) Spektrum nach 4 μs mit den Produktabsorptionen von **42** (\bullet) (2018, 1968, 1960(sch) und 1724 cm^{-1}) und **43** (*) (1948 cm^{-1}). ⇒(D / E / F) $\Delta A(t)$ -Kurven von **37** und **42** sowie des Endprodukts $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**, \odot) bei den angegebenen Wellenzahlen. ⇒(G) Spektrum nach 50 μs mit den Produktbanden von **39** (\odot) (2026, 1986, 1974 und 1724 cm^{-1}) und **43** (*) (1950 cm^{-1}). ⇒(H) Spektrum nach 2.5 ms mit den Produktbanden von **39** (\odot) und **43** (*). ⇒(I) $\Delta A(t)$ -Kurven von **37**, **39** und **43** bei den angegebenen Wellenzahlen. ⇒(J) Spektrum nach 150 ms mit den Produktbanden von **39** (\odot).

Zunächst ist festzuhalten, dass die photoinduzierte Reaktion von **37** wie erwartet letztlich zur Bildung des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ -Komplexes **39** führt. Die Identifizierung von **39** als Produkt (☉) in den nach 50 μs , 2.5 ms und 150 ms registrierten Differenzspektren (Abbildung 53G/H/J) beruht auf dem Vergleich mit dem nach der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) mit Acrylsäuremethylester (Schema 28) aufgenommenen FT-IR-Spektrum (Abbildung 46). Während des gesamten Reaktionsablaufs wird kein Edukt zurückgebildet, was durch die in Abbildung 53B/D/E/F/I unverändert bleibende $\Delta A(t)$ -Kurve für **37** bei 2068 cm^{-1} exemplarisch belegt wird.

Die unmittelbar (1 μs) nach dem Laserpuls beobachteten Produktabsorptionen, in Abbildung 53A mit dem Symbol ▲ gekennzeichnet, werden dem durch photolytische CO-Abspaltung aus **37** erzeugten $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ -Fragment **41** zugeschrieben, Schema 33. Diese Zuordnung stützt sich auf ähnliche spektrale Veränderungen in einem Vergleichsversuch (Abbildung 54), bei dem **37** in einer Argon-Matrix (10 K) monochromatisch (313 nm) kontinuierlich belichtet wurde.

Das nach der Deponierung der Matrix aufgenommene FT-IR-Spektrum (Abbildung 54A) zeigt die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts **37** bei 2073.9 , 2018.0 und 1999.2 cm^{-1} sowie die Estercarbonylbande bei 1715.3 cm^{-1} . Im Vergleich zu ihren Positionen in Lösung bei Raumtemperatur^[132,133] sind diese Schwingungen um 4 bis 8 cm^{-1} hochfrequent verschoben. Solche durch die unterschiedlichen Medien und Temperaturen bedingten Frequenzverschiebungen treten häufig auf.

Die Abnahme der Eduktbanden und das Heranwachsen neuer Absorptionen im Verlauf der Bestrahlung ist in Abbildung 54B dargestellt. Eine bei 2138.3 cm^{-1} erscheinende Bande belegt, dass aus Komplex **37** photolytisch Kohlenmonoxid abgespalten wird, das an Hand von Literaturdaten (2138.1 cm^{-1} , bei 20 K als Feststoff,^[18] 2132 cm^{-1} , bei 77 K in Methylcyclohexan-Glas^[19]) eindeutig zu identifizieren ist. Das dabei gebildete Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**41**) gibt sich durch zwei CO-Streckschwingungen zu erkennen. Eine davon erscheint im Spektrum als freiliegende Bande bei 1960.2 cm^{-1} , die andere als Schulter bei ca. 2020 cm^{-1} auf der hochfrequenten Flanke der mittleren Eduktbande (2018.0 cm^{-1}). Durch computerunterstützte Subtraktion erhält man das in Abbildung 54C gezeigte Differenzspektrum.

Dieses entspricht im wesentlichen dem unmittelbar nach der Blitzlichtphotolyse in Lösung registrierten Spektrum (Abbildung 53A). Dort erscheint die hochfrequente CO-Streckschwingung von **41** als Doppelbande ($2018/2002\text{ cm}^{-1}$), weil ihr Zentrum durch Überlappung mit der mittleren Ausbleichbande des Edukts **37** ausgelöscht wird, deren Intensität sich dementsprechend vermindert.

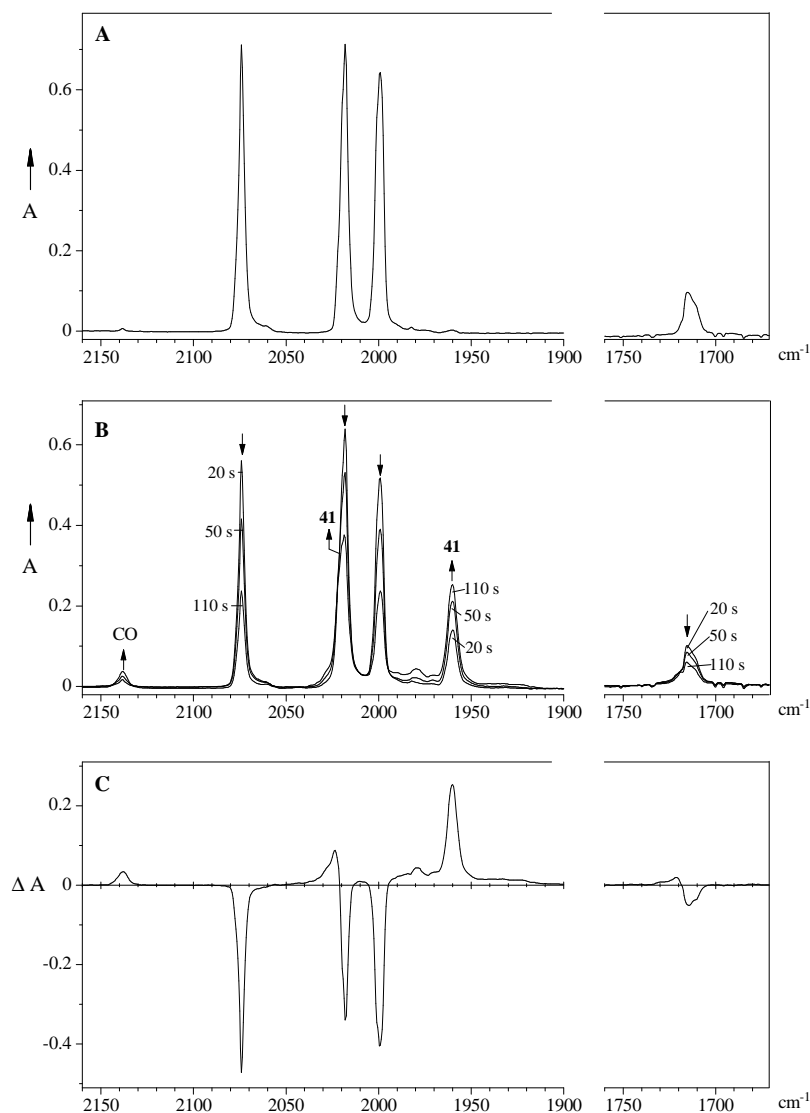


Abbildung 54: FT-IR-Spektren aus einem Belichtungsversuch mit $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37**) in einer Argon-Matrix bei 10 K. \Rightarrow (A) Spektrum nach der Deponierung mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2073.9, 2018.0 und 1999.2 cm^{-1} und einer Estercarbonylbande bei 1715.3 cm^{-1} . (B) Spektren nach 20, 50 und 110 s monochromatischer Bestrahlung bei 313 nm (22, 42 und 67 % Umsatz) mit Produktbanden bei 2138.3 (CO) sowie ca. 2020(Sch) und 1960.2 cm^{-1} , die dem Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**41**) zuzuordnen sind. \Rightarrow (C) Durch computerunterstützte Subtraktion erhaltenes Differenzspektrum nach 110 s Belichtung (67 % Umsatz).

Das Fragment **41** hat in Lösung nur eine geringe Lebensdauer, die sich an Hand der in Abbildung 53B dargestellten $\Delta A(t)$ -Kurve bei 1952 cm^{-1} mit ca. $1.6\text{ }\mu\text{s}$ abschätzen läßt ($k_{\text{obs}} = 6.3 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$). Diese Position ist in Abbildung 53A durch einen nach unten gerichteten Pfeil (\downarrow) markiert. Das gleichzeitige Erscheinen eines Folgeprodukts (**42**) wird in Abbildung 53B exemplarisch an Hand der $\Delta A(t)$ -Kurve bei 1968 cm^{-1} illustriert. Der aufwärts gerichtete Pfeil in Abbildung 53A (\uparrow) markiert diese Position.

Das nach dem vollständigen Verschwinden des Fragments **41** registrierte Differenzspektrum ($4\text{ }\mu\text{s}$ nach dem Laserpuls, Abbildung 53C) zeigt auf der positiven Seite neben einer schwachen Bande bei 1948 cm^{-1} (*) die dem Folgeprodukt **42** zugehörigen Absorptionen (•) im Metallcarbonylbereich bei 2018 und $1968/1960(\text{Sch})\text{ cm}^{-1}$ und im Estercarbonylbereich bei 1724 cm^{-1} . Eine Schwingung bei dieser letzteren Wellenzahl ist, wie schon im Zusammenhang mit der Charakterisierung von **39** diskutiert (Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2), typisch für einen über seine Olefinfunktion koordinierten Acrylester.

Demnach ist in **42** die $\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)-C}_6$ -Kette nicht mehr intakt, sondern in ihre zwei Bestandteile gespalten, die als $\eta^2\text{-asm}$ und $\eta^4\text{-1,3-bd}$ an die $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheit gebunden sind, Schema 33. Als plausibler Strukturvorschlag für **42** bietet sich eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie an, in der das $\eta^4\text{-1,3-Butadien}$ zwei der vier basalen Positionen und der $\eta^2\text{-Acrylsäureester}$ die apikale Position einnimmt. Diese Spezies wird dementsprechend als $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{ap-}\eta^2\text{-asm})$ (**42**) bezeichnet. Die Existenz einer Schulter (ca. 1960 cm^{-1}) auf der niederfrequenten Flanke der bei 1968 cm^{-1} zentrierten CO-Streckschwingungsbande läßt auch für **42** die Möglichkeit offen, dass ähnlich wie bei **39** mehrere Spezies mit unterschiedlicher Orientierung des Acrylesters vorliegen.

Die anschließenden spektralen Veränderungen zeigen, dass sich **42** (•) in **39** (⊙) umwandelt, Schema 33. Das Ausmaß dieser Veränderungen bei den jeweiligen Wellenzahlen ist wegen der Überlagerung der Spektren beider Spezies sehr unterschiedlich. Als Beispiele sind in Abbildung 53D/E/F das Abklingen der Absorptionen bei $2018/1960/1968\text{ cm}^{-1}$ (**42**) und der gleichzeitige Anstieg der $\Delta A(t)$ -Kurven bei $2026/1986/1974\text{ cm}^{-1}$ (**39**) dargestellt. Die genannten Positionen sind in Abbildung 53C durch abwärts (\downarrow) bzw. aufwärts (\uparrow) gerichtete Pfeile gekennzeichnet. Im Bereich um 1970 cm^{-1} , wo sich die Absorptionen von **42** und **39** nur wenig unterscheiden, ist die zeitliche Veränderung der Signale ziemlich gering (Abbildung 53F).

Aus den in den Abbildungen gezeigten $\Delta A(t)$ -Kurven und einer Reihe weiterer Messungen bei anderen Wellenzahlen ergeben sich nahezu identische Geschwindigkeitskonstanten

für das Abklingen des Transienten **42** [$k_{\text{obs}} = 9.7 (\pm 1.5) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$] und für den Aufbau des Produkts **39** [$k_{\text{obs}} = 9.6 (\pm 2.4) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$].

Damit ist das Reaktionsgeschehen jedoch noch nicht vollständig beendet. In dem nach 50 μs registrierten Differenzspektrum (Abbildung 53G) ist zwar von dem Transienten **42** nichts mehr zu sehen, es bleibt jedoch eine Restabsorption (*) bei 1950 cm^{-1} übrig, die schon zuvor (Abbildung 53C) als Schulter bei 1948 cm^{-1} erkennbar war.

Diese Restabsorption ist auch nach 2.5 ms noch vorhanden (Abbildung 53H), klingt danach langsam ab und ist erst nach etwa 150 ms (Abbildung 53J) vollständig verschwunden. Neue Produktbanden treten dabei nicht in Erscheinung, wohl aber gewinnen die Banden von **39** noch etwas an Intensität. Es ist daher naheliegend, die Restabsorption einer in geringer Menge vorliegenden Spezies **43** zuzuschreiben, die als Vorratsform des Fragments **41** fungiert und so durch dessen Zerfall letztlich weiteres **39** liefert, Schema 33.

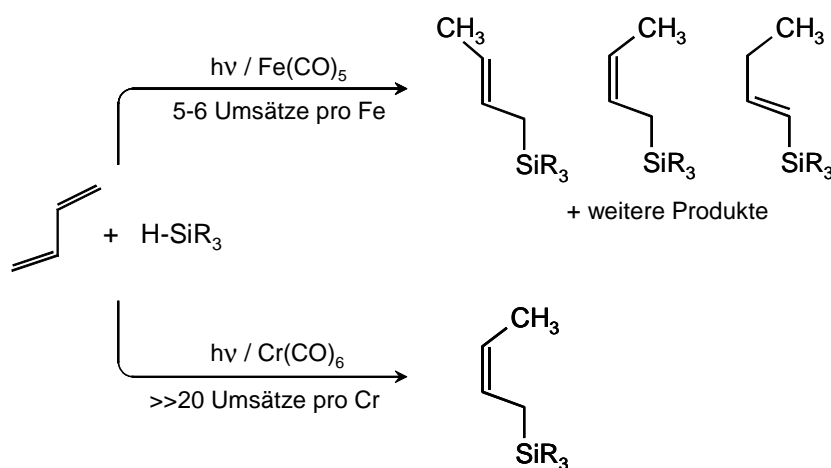
Die schon mehrfach erwähnte Addition unvermeidlicher Restspuren von Wasser im Lösungsmittel an ein photolytisch erzeugtes Fragment könnte auch im vorliegenden Fall eine Rolle spielen, d. h. es könnte sich bei **43** um das Wasser-Addukt $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}](\text{H}_2\text{O})$ handeln. Eine solche Dicarbonyleisen-Spezies sollte neben der bei 1950 cm^{-1} beobachteten CO-Streckschwingung noch eine zweite, bei höherer Frequenz liegende Bande zeigen, die aber wohl durch die Ausbleichbande des Edukts **37** bei 2010 cm^{-1} ausgelöscht ist.

Aus den in Abbildung 53I dargestellten $\Delta A(t)$ -Kurven und etlichen Messungen bei anderen Wellenzahlen ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen identische Geschwindigkeitskonstanten für das Abklingen von **43** [$k_{\text{obs}} = 24.5 (\pm 5.2) \text{ s}^{-1}$] und für die Bildung von zusätzlichem **39** [$k_{\text{obs}} = 22.4 (\pm 4.3) \text{ s}^{-1}$].

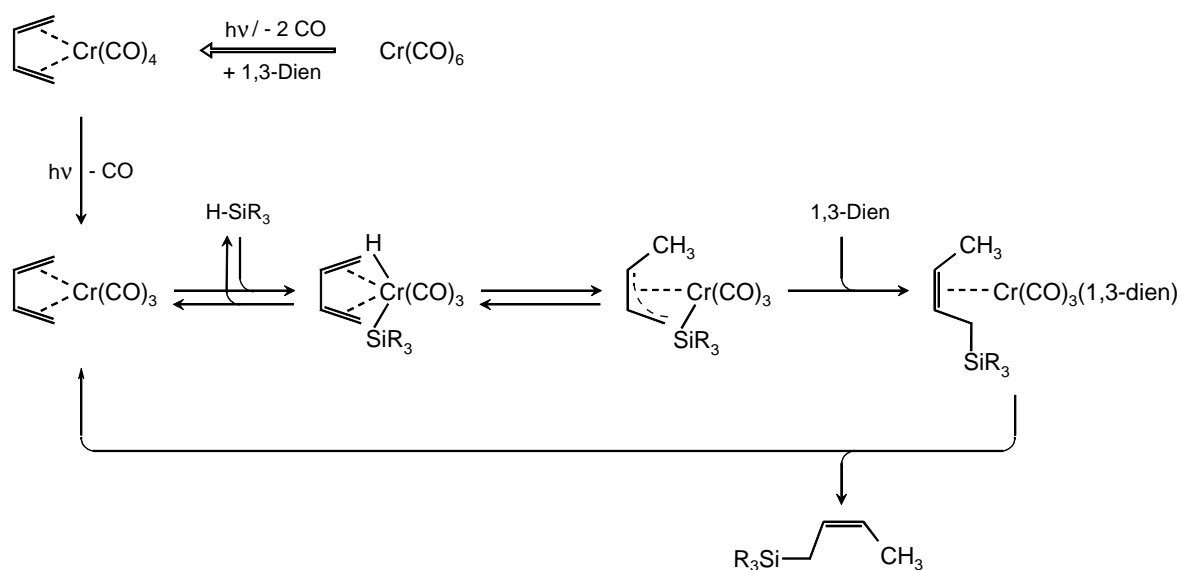
3.6 Untersuchungen im Zusammenhang mit der photoinduzierten Addition von H-SiR₃ an Fe(CO)₃(η⁴-1,3-butadien) (1)

Diese Untersuchungen knüpfen an eine frühere Arbeit über die photokatalytische Hydrosilylierung von 1,3-Butadien mit Pentacarbonylisen^[133,138] an, die ein Gemisch isomerer Produkte liefert. Eines davon, das *cis*-1,4-Addukt, wird auch bei der mit Hexacarbonylchrom^[320,321,322] durchgeführten Umsetzung gebildet, und zwar dort als einziges Produkt (Schema 34).

Schema 34



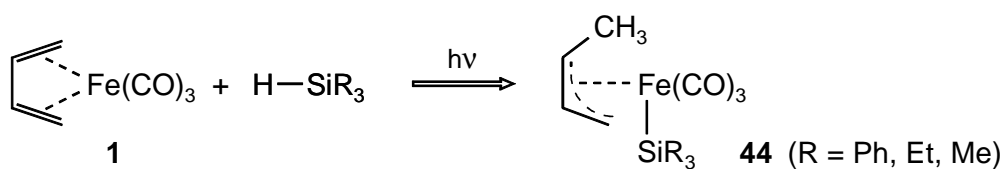
Für die selektive *cis*-1,4-Hydrosilylierung mit dem Carbonylchrom-Katalysator konnte ein fundierter Vorschlag zum Reaktionsmechanismus (Schema 35) erarbeitet werden.^[322] Danach spielt die Cr(CO)₃-Gruppe die Rolle der repetierenden Einheit im Katalysezyklus. Als Einstieg in den Zyklus gilt die photolytische Abspaltung von CO aus dem zuvor photolytisch erzeugten und in der Reaktionslösung IR-spektroskopisch nachgewiesenen Cr(CO)₄(η⁴-1,3-bd). Auf diese Weise einmal in Gang gesetzt, läuft der Zyklus auch im Dunkeln noch eine Zeitlang weiter.

Schema 35^[252]

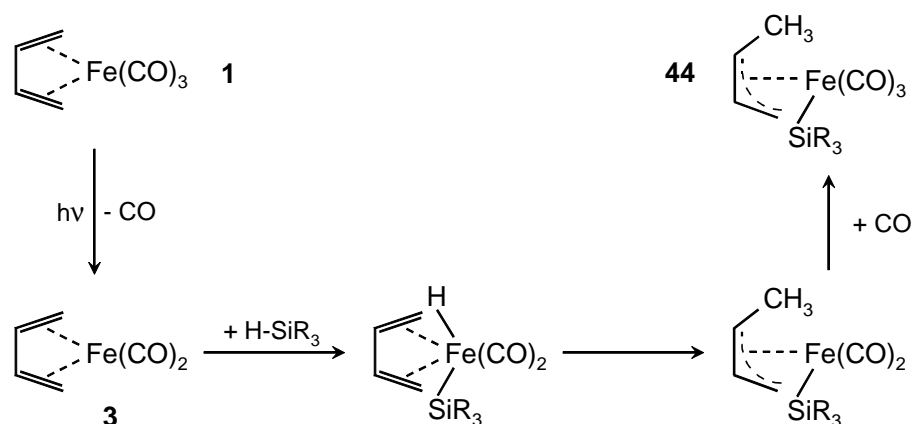
Im Fall der Carbonylisen-Katalyse fehlt es noch an einem ähnlich plausiblen und fundierten Mechanismus, der zum einen die Notwendigkeit der kontinuierlichen Belichtung berücksichtigt und zum andern die Bildung sämtlicher Produkte erklärt.

IR-spektroskopisch waren in den Reaktionslösungen mehrere Carbonylisen-Spezies zu beobachten, darunter das $\text{Fe(CO)}_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) sowie ein als $\text{Fe(CO)}_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ (**44**) identifizierter Komplex, dessen gezielte Synthese durch photochemische Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Silan in Abwesenheit von freiem 1,3-Butadien gelang (Schema 36).^[133,138]

Schema 36



Für diese stöchiometrische Umsetzung wurde seinerzeit der im Schema 37 skizzierte Reaktionsablauf vorgeschlagen, in dem die mit den Spezies $\text{Cr(CO)}_3(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiR}_3)$ und $\text{Cr(CO)}_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ isoelektronischen Zwischenstufen $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiR}_3)$ und $\text{Fe(CO)}_2(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ eine Schlüsselrolle spielen.^[133,138]

Schema 37^[252]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Blitzlichtphotolyseversuche mit schneller IR-Detektion zielen darauf ab, diese mechanistischen Überlegungen durch konkrete Beobachtungen zu stützen. Dabei wird in CO-gesättigter Lösung gearbeitet, damit das für den abschließenden Reaktionsschritt benötigte Kohlenmonoxid stets in hinreichendem Überschuss vorhanden ist. In diesem Zusammenhang soll auch die Photoreaktivität des Produkts **44** erkundet werden.

Zunächst wird jedoch am Beispiel des Triphenylsilyl-Derivats $\text{Fe(CO)}_3(\eta^3\text{-anti-buteryl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) die Struktur dieses Komplextyps im Kristall bestimmt und sein CO-Streckschwingungsspektrum im Rahmen der Näherung des energie-faktorierten CO-Kraftfeldes analysiert.

3.6.1 Struktur und CO-Streckschwingungen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**)

Die *anti*-Stellung der Methylgruppe an der η^3 -Allyleinheit des Komplextyps **44** wurde seinerzeit aus den ^1H -NMR-Spektren hergeleitet.^[133,138] Dies konnte nun am Beispiel des Triphenylsilyl-Derivats $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) durch eine Röntgenstrukturanalyse (durchgeführt von Herrn Dr. C. W. Lehmann, MPI für Kohlenforschung) bestätigt werden (Abbildung 55), nachdem für eine solche Messung geeignete Kristalle dieser Substanz im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfügbar wurden.

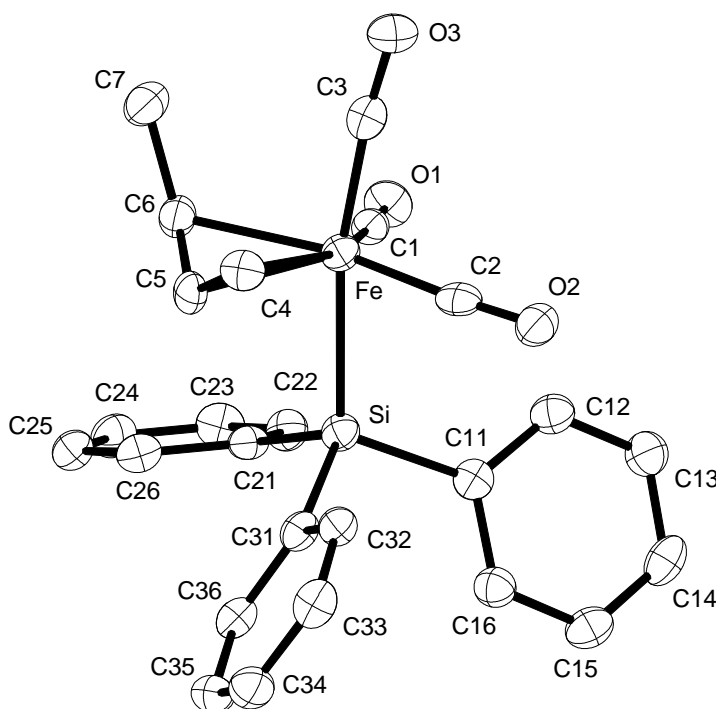


Abbildung 55: Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) im Kristall. Ausgewählte Winkel: $\text{C1-Fe-C2} = 106.0^\circ$, $\text{C1-Fe-C3} = 92.1^\circ$, $\text{C2-Fe-C3} = 92.8^\circ$, $\text{C3-Fe-Si} = 168.8^\circ$, $\text{Fe-C1-O1} = 176.1^\circ$, $\text{Fe-C2-O2} = 176.9^\circ$, $\text{Fe-C3-O3} = 173.4^\circ$. Winkel zwischen den C–O Achsen: $\text{C1-O1/C2-O2} = 107.8^\circ$, $\text{C1-O1/C3-O3} = 84.3^\circ$, $\text{C2-O2/C3-O3} = 86.1^\circ$. Diederwinkel $\text{C4-C5-C6-C7} = -43.68^\circ$. Eine Liste der Atomabstände und weiterer Winkel ist im experimentellen Teil zu finden.

In der angenähert trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie von **44a** nimmt die Triphenylsilyl-Gruppe eine der axialen Positionen und der η^3 -Butenylligand eine der äquatorialen Positionen ein. Die Methylgruppe ist zwar etwas vom Metall weg aus der η^3 -Allyl-Ebene herausgedreht, wie der C4-C5-C6-C7 Diederwinkel von -43.8° erkennen lässt, befindet sich aber doch eindeutig in *anti*-Stellung.

Das *fac*-Fe(CO)₃-Gerüst von **44a** weist zwei annähernd rechte OC–Fe–CO Winkel (92.1° und 92.8°) und einen deutlich größeren Winkel (106.0°) auf. Damit gleicht **44a** dem schon länger bekannten Fe(CO)₃(η^3 -allyl)(Br)^[323] (91.6° , 91.6° und 105.9°) sowie einigen eng damit verwandten Komplexen,^[324,325] unterscheidet sich von diesen jedoch durch die Ausrichtung der η^3 -Allylgruppe.

Bei **44a** weist das zentrale Kohlenstoffatom der η^3 -Allyl-Einheit in Richtung des SiPh₃-Liganden, d. h. der Komplex liegt im Sinne der für Fe(CO)₃(η^3 -allyl)(X)-Verbindungen verwendeten Nomenklatur^[326] in der *exo*-Konformation vor, während die Röntgenstrukturanalysen der vorstehend genannten Fe(CO)₃(η^3 -allyl)(halogen)-Komplexe belegen, dass diese im Kristall die *endo*-Struktur besitzen. In Lösung existiert bei diesen Verbindungen nach NMR-spektroskopischen Befunden^[326,327] zwar neben der *endo*- auch die *exo*-Form, doch bleibt die erstere in jedem Fall die dominierende.

Für **44a** hingegen finden sich in Lösung keine Hinweise auf das Vorliegen eines zweiten Konformers. So zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum sowohl für den η^3 -Butenylliganden als auch für die drei (unterschiedlich ausgerichteten) Phenylgruppen jeweils nur einen Satz von Signalen. Im Carbonylbereich werden, der C₁-Symmetrie des Komplexes entsprechend, drei Linien gleicher Intensität beobachtet (δ 209.3, 212.5 und 214.2).

Das IR-Spektrum bekräftigt, dass nur ein Konformer vorliegt. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Abbildung 56) sind drei scharfe Banden bei 2041.9, 1987.3 und 1969.2 cm⁻¹ ohne Anzeichen von Schultern oder gar von Aufspaltungen zu sehen.

Mehrere schwache, aber dennoch gut lokalisierbare Absorptionen bei 2034.8, 2028.4, 1955.2 und 1936.4 cm⁻¹ sind ¹³CO-haltigen, in natürlicher Häufigkeit vorkommenden Molekülen der Zusammensetzung Fe(CO)₂(¹³CO)(η^3 -*anti*-butenyl)(SiPh₃) (**44a-I**) zuzuschreiben. Mit diesen ¹³CO-Satellitenbanden und den drei Frequenzen des unmarkierten **44a** steht eine ausreichende Zahl von Daten für eine Analyse des Spektrums auf der Basis des energie-faktorierten CO-Kraftfeldes zur Verfügung.

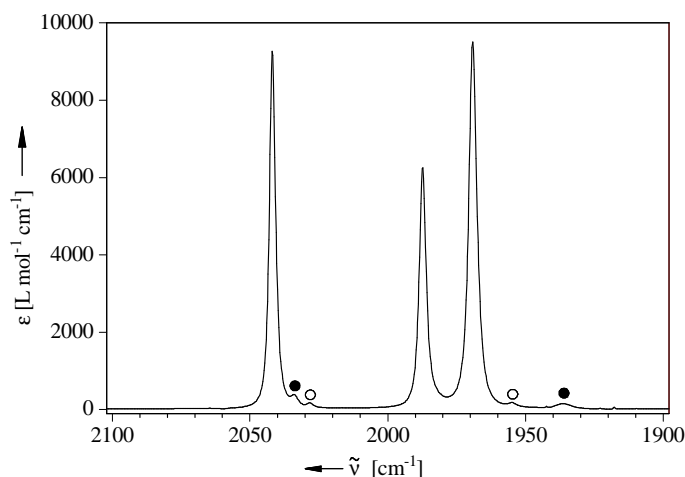


Abbildung 56: $\nu(\text{CO})$ -Bereich im IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**), aufgenommen in Cyclohexan mit dem Gerät Bruker IFS66, mit Banden bei 2041.9, 1987.3 und 1969.2 cm^{-1} ($\epsilon = 9308, 6280$ und $9513 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $I = 335, 253$ und $452 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$; $I_{\text{rel}} = 0.322, 0.243$ und 0.435) sowie Isotopensatellitenbanden von **44a-*I*eq** (●) bei 2034.8 und 1936.4 cm^{-1} und von **44a-*I*ax** (○) bei 2028.4 und 1955.2 cm^{-1} .

Wegen der C_1 -Symmetrie des Komplexes liegt **44a-I** in Form von drei Stereoisotopomeren vor, die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum durch drei gut separierte Linien zu erkennen geben. Im IR-Spektrum sind jedoch zwei der drei Stereoisotopomeren nicht unterscheidbar. So sind als Satelliten der hochfrequenten Bande von **44a** nur zwei Absorptionen mit einem Intensitätsverhältnis von 2(●):1(○) erkennbar, d. h. zwei der drei erwarteten Satellitenbanden sind so eng benachbart, dass sie spektral nicht mehr aufgelöst werden. Auch bei der relativ breiten niederfrequenten Absorption bei 1936.4 cm^{-1} (●) scheint es sich um die Überlagerung zweier dicht benachbarter Banden zu handeln.

Die CO-Kraftfeldrechnung (siehe Anhang 6.1.1) wird deshalb unter der vereinfachenden Annahme von C_s -Symmetrie durchgeführt, d. h. die beiden äquatorialen Carbonylgruppen werden als äquivalent angesehen. In der Tabelle 11 sind die Zuordnungen der Banden sowie die sich aus der Rechnung ergebenden CO-Kraftfeldparameter und CO-Normalkoordinaten zusammengefasst.

Tabelle 11: CO-Streckschwingungen und zugehörige Normalkoordinaten von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) sowie der zwei Stereoisotopomeren der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a-1eq** und **44a-1ax**).

	exp. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (I_{rel})	ber. $\nu(\text{CO})$ -Daten $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] und (I_{rel})	CO-Normalkoordinaten ^{c)} Q_k
44a (C_s) (A') (A') (A'')	2041.9 (0.322) 1987.3 (0.243) 1969.2 (0.435)	2042.4 (0.265) ^{a)} {0.319} ^{b)} 1987.3 (0.310) ^{a)} {0.246} ^{b)} 1969.5 (0.425) ^{a)} {0.435} ^{b)}	$0.5128(r_1+r_2)+0.6885r_3$ $0.4868(r_1+r_2)-0.7253r_3$ $0.7071(r_1-r_2)$
44a-1eq (C_1)	2034.8 (●) unbeobachtet 1936.4 (●)	2034.6 1982.9 1936.2	
44a-1ax (C_s) (A') (A'') (A')	2028.4 (○) unbeobachtet 1955.2 (○)	2028.4 1969.5 1955.3	
CO-Kraftfeldparameter: ^{c)} $k_{\text{eq}} = 1604.7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ($k_1 = k_2$) $k_{\text{ax}} = 1637.8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ (k_3) $k_{\text{eq,eq}} = 37.8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ($k_{1,2}$) $k_{\text{eq,ax}} = 31.7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ($k_{1,3}=k_{2,3}$)			

^{a)} Berechnet (siehe Anhang 6.1.2) mit Hilfe der CO-Normalkoordinaten und der OC–Fe–CO Bindungswinkel (106.0° , 92.8° , 92.1°). ^{b)} Berechnet mit Hilfe der CO-Normalkoordinaten und der Winkel zwischen den C–O Achsen (107.8° , 86.1° , 84.3°). ^{c)} Die Nummerierung entspricht der Bezeichnung der CO-Gruppen in Abbildung 55. Bei der Berechnung wurde der “praktische“ Zahlenwert von 0.9772 für $(\mu/\mu^*)^{1/2}$ verwendet.^[38]

Die Berechnung der relativen Bandenintensitäten an Hand der CO-Normalkoordinaten und der OC–Fe–CO Winkel (siehe Anhang 6.1.2), die für das $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) und seine ^{13}CO -Isotopomeren mit den experimentellen Daten recht gut übereinstimmende Ergebnisse lieferte (Tabelle 4), ist im Fall von **44a** nur zum Teil befriedigend. Während für die A“-Bande der Messwert noch recht gut durch die Rechnung reproduziert wird, kehrt sich die Intensitätsabstufung der beiden A'-Banden um. Dies lässt sich wie folgt erklären. Bei der vektoriellen Addition der lokalen Dipolmomentsänderungen $\partial\vec{\mu}/\partial r_{\text{CO}}$ sollten richtigerweise nicht die OC–M–CO Winkel, sondern die Winkel zwischen den C–O Achsen eingesetzt werden. Bei **1** macht dies keinen nennenswerten Unterschied, weil hier die Fe–C–O Winkel nahe bei 180° liegen.^[82] Bei **44a** hingegen weichen die Fe–C–O Einheiten signifikant von der Linearität ab, und zwar besonders deutlich im Fall der axialen Fe–C3–O3 Gruppierung. Deshalb führt hier die Verwendung der OC–Fe–CO Winkel zu den gravierenden Abweichungen zwischen dem berechneten und dem gemessenen Intensitätsmuster. Setzt man jedoch die in Abbildung 55 ebenfalls angegebenen Winkel zwischen den C–O Achsen in die Rechnung ein,

so ist die Übereinstimmung ausgezeichnet (0.322 vs. 0.319, 0.243 vs. 0.246 und 0.435 vs. 0.435).

Eine ganz ähnliche Intensitätsabstufung der drei CO-Streckschwingungsbanden wird auch im IR-Spektrum des Triethylsilyl-Derivats $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) beobachtet (Abbildung 57). Man kann daher annehmen, dass sich die beiden Komplexe strukturell nicht nennenswert unterscheiden.

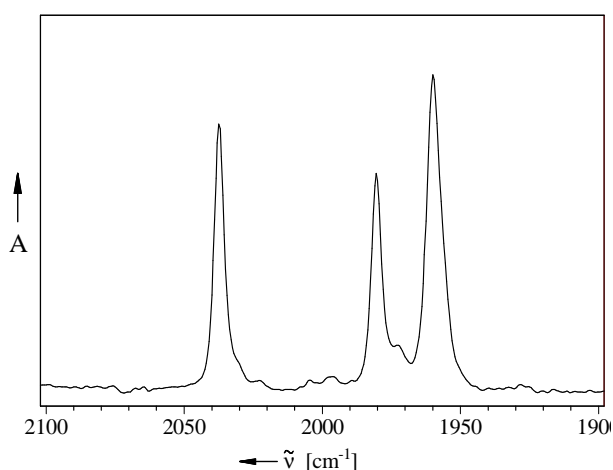


Abbildung 57: CO-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) ($\tilde{\nu} = 2037.4, 1980.4$ und 1959.3 cm^{-1} ; $I_{\text{rel}} = 0.277, 0.248$ und 0.474), aufgenommen in Methylcyclohexan mit dem Gerät Perkin Elmer 1600.

3.6.2 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ (**44a**, $\text{R} = \text{Ph}$; **44b**, $\text{R} = \text{Et}$)

Zunächst wurde versucht, das photolytische Verhalten der $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ -Komplexe **44a** ($\text{R} = \text{Ph}$) und **44b** ($\text{R} = \text{Et}$) in Tieftemperatur-Matrizes zu untersuchen. Dies scheiterte jedoch daran, dass sich diese Verbindungen nicht unzersetzt verdampfen und deponieren ließen.

Dieses Problem entfällt, wenn blitzlichtphotolytisch in Lösung gearbeitet wird. Die Versuche mit **44a** werden wie üblich in Cyclohexan bei 25 °C durchgeführt, während im Fall des thermisch wesentlich empfindlicheren **44b** die IR-Messzelle gekühlt (siehe Abbildung 2) werden muss. Dem ist jedoch eine untere Grenze von 10 °C gesetzt, denn bei noch stärkerer Abkühlung kann sich Luftfeuchtigkeit auf den Fenstern niederschlagen. Da bei dieser Temperatur aber die Stabilität der Probelösung für die Dauer der sich über mehrere Stunden hinziehenden Messserie nicht zuverlässig gewährleistet ist, wird das Vorratsgefäß auf -20 °C gekühlt. An Stelle des bei dieser Temperatur nicht mehr flüssigen Cyclohexans wird Methylcyclohexan als Lösungsmittel verwendet.

Orientierende Blitzlichtphotolyseversuche wurden mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) sowohl unter Argonatmosphäre als auch in CO-gesättigter Lösung durchgeführt.

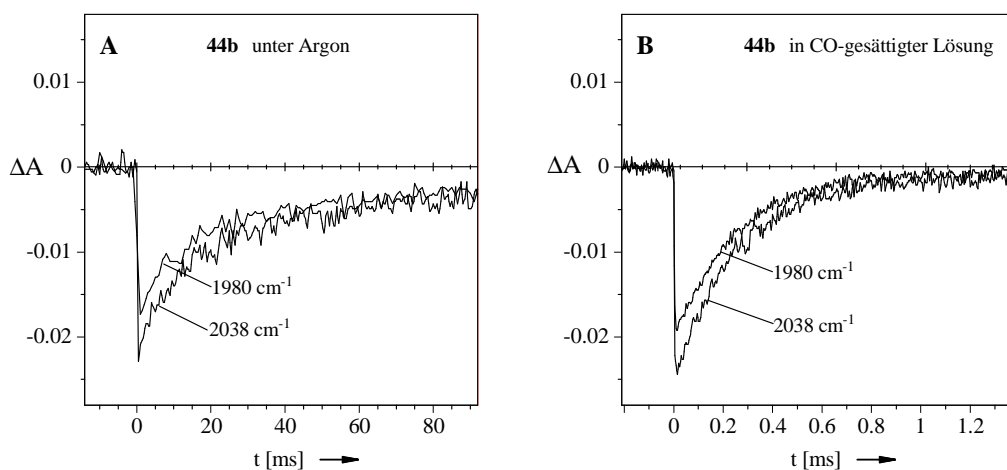


Abbildung 58: Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) in Methylcyclohexan: $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2038 und 1980 cm^{-1} . \Rightarrow (A) Ausbleichen und langsame Regenerierung unter Argonatmosphäre. \Rightarrow (B) Ausbleichen und schnelle Regenerierung in CO-gesättigter Lösung.

In beiden Fällen werden die CO-Streckschwingungsbanden des Komplexes (Abbildung 57) zunächst ausgebleicht und anschließend wieder weitgehend regeneriert, wie die in Abbildung 58 gezeigten $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2038 und 1980 cm^{-1} exemplarisch illustrieren. Diesen spektralen Veränderungen liegen die photolytische Abspaltung von Kohlenmonoxid und seine anschließende Wiederanlagerung zu Grunde. Das ergibt sich eindeutig daraus, dass der Zusatz von CO die Rückbildung von **44b** um einen Faktor von etwa 60-70 beschleunigt.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurden die detaillierten Untersuchungen mit beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ -Komplexen, **44a** und **44b**, in CO-gesättigter Lösung durchgeführt. Damit wird erreicht, dass die Kinetik der Rückbildung nach pseudo-erster-Ordnung abläuft.

Das kurz (3 μs) nach der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) in CO-gesättigtem Cyclohexan registrierte $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum (Abbildung 59A) zeigt auf der positiven Seite zwei Banden bei 2000 und 1946 cm^{-1} (●), die eindeutig einem Produkt (**45a**) mit einem *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gerüst zuzuschreiben sind. Klar davon separiert erscheinen die drei Ausbleichbanden des Edukts bei 2042, 1988 und 1968 cm^{-1} (⊙), die nicht nur hinsichtlich ihrer Positionen, sondern auch mit ihren relativen Intensitäten das FT-IR-Spektrum von **44a** (Abbildung 56) vorzüglich wiedergeben.

Ein ganz ähnliches $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektrum wird kurz nach der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) in CO-gesättigtem Methylcyclohexan beobachtet (Abbildung 60A). Auch hier erscheinen zwei Produktbanden (●, 1996 und 1936 cm^{-1} ; **45b**) sowie drei Ausbleichbanden (⊙), deren Positionen (2036, 1980 und 1960 cm^{-1}) und relative Intensitäten dem FT-IR-Spektrum des Eduktes (Abbildung 57) entsprechen.

Beide Systeme sind weitgehend reversibel, d. h. die photolytisch erzeugten Produkte (**45a**, **45b**) reagieren mit dem in der Lösung vorhandenen Kohlenmonoxid praktisch vollständig unter Rückbildung des jeweiligen Edukts (**45a**, **45b**) ab, so dass nach 0.9 ms (Abbildung 59C bzw. Abbildung 60C) nur noch geringe Restabsorptionen erkennbar sind.

In beiden Fällen geht das Ausbleichen der Eduktbanden (⊙) spiegelbildlich zum Abklingen der Produktabsorptionen (●) zurück (Abbildung 59B, Abbildung 60B). Die Auswertung der dort gezeigten $\Delta A(t)$ -Kurven sowie des Kurvenverlaufs bei jeweils 25 weiteren Wellenzahlen ergab Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{obs}} = 2920 (\pm 620) \text{ s}^{-1}$ für den Prozess **45a** \rightarrow **44a** und $k_{\text{obs}} = 3480 (\pm 480) \text{ s}^{-1}$ für den Prozess **45b** \rightarrow **44b**.

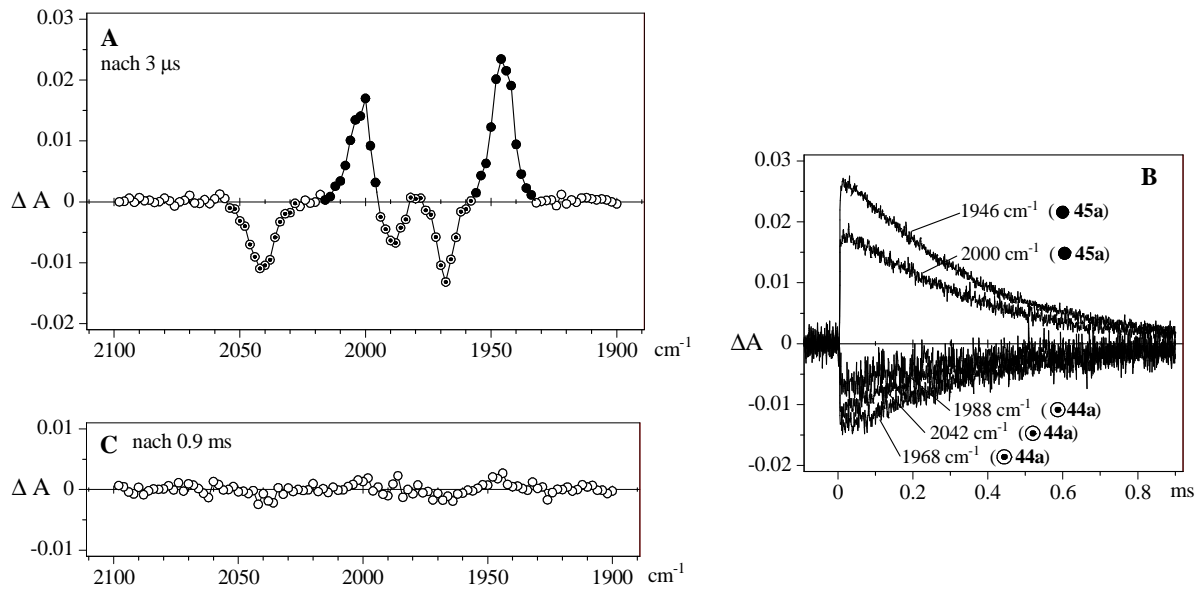


Abbildung 59: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe(CO)}_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) (1.5 mM, in CO-gesättigter Cyclohexanlösung) bei 25 °C (1 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 3 μs mit den Ausbleichbanden von **44a** bei 2042, 1988 und 1968 cm^{-1} (\odot) sowie den Produktbanden von $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiPh}_3)$ (**45a**) bei 2000 und 1946 cm^{-1} (\bullet). \Rightarrow (B) $\Delta A(t)$ -Kurven von **44a** und **45a** bei den angegebenen Wellenzahlen. \Rightarrow (C) Spektrum nach 0.9 ms.

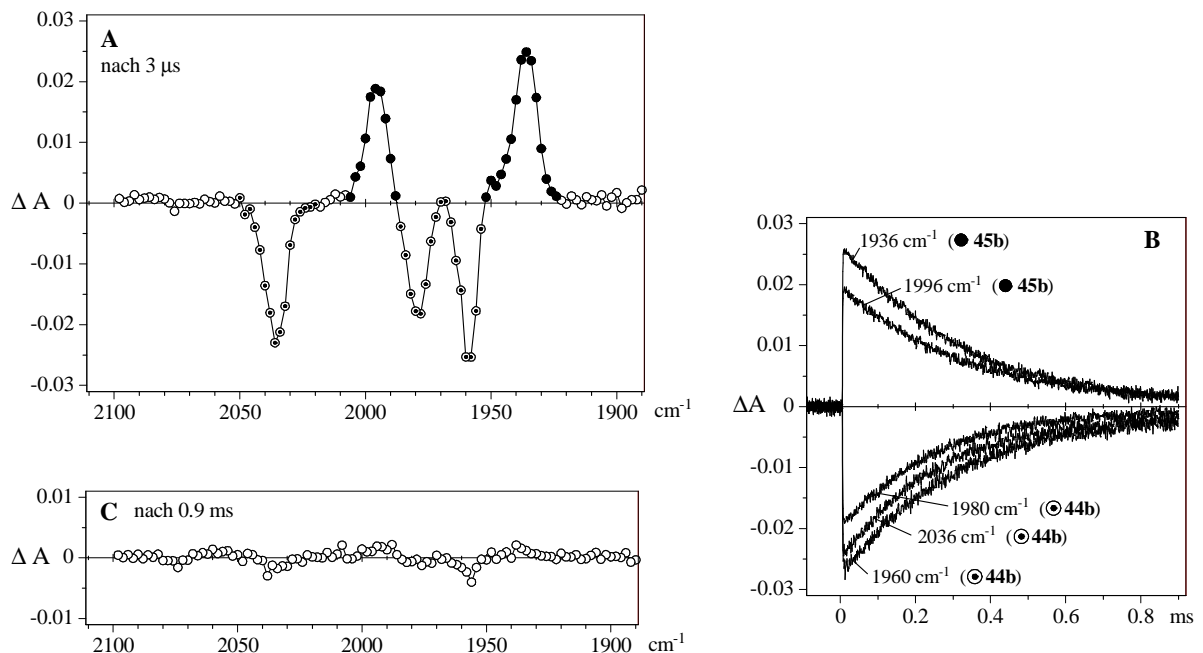
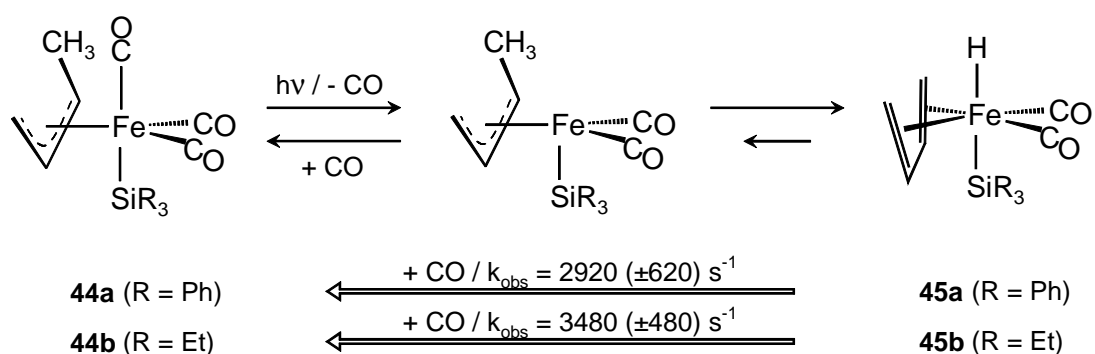


Abbildung 60: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}}=308 \text{ nm}$) von $\text{Fe(CO)}_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) (1.5 mM, in CO-gesättigter Methylcyclohexanlösung) bei 10 °C (1 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 3 μs mit den Ausbleichbanden von **44b** bei 2036, 1980 und 1960 cm^{-1} (\odot) sowie den Produktbanden von $\text{Fe(CO)}_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiEt}_3)$ (**45b**) bei 1996 und 1936 cm^{-1} (\bullet). \Rightarrow (B) $\Delta A(t)$ -Kurven von **44b** und **45b** bei den angegebenen Wellenzahlen. \Rightarrow (C) Spektrum nach 0.9 ms.

Diese Werte sind viel zu niedrig, als dass es sich bei **45a** und **45b** um die durch photolytische CO-Abspaltung aus **44a** bzw. **44b** gebildeten Fragmente $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)(\text{solv})$ handeln könnte. Es sei daran erinnert, dass Fragmente wie z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) (siehe Abbildung 6) oder $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ (**23**) (siehe Abbildung 36) sehr schnell wieder Kohlenmonoxid aufnehmen und in CO-gesättigter Lösung Lebensdauern von nur wenigen Mikrosekunden haben.

Es erscheint daher plausibel, **45a** und **45b** als die koordinativ gesättigten Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiR}_3)$ anzusprechen, die durch H-Abstraktion aus der Methylgruppe des jeweiligen Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)(\text{solv})$ entstehen. Letzteres liegt offenbar nur in geringer Konzentration im Gleichgewicht mit **45a** bzw. **45b** vor und entzieht sich deshalb der Beobachtung. Es wird aus dem Gleichgewicht heraus durch CO abgefangen, so dass letztlich wieder **44a** bzw. **44b** zurückgebildet wird, Schema 38.

Schema 38^[252]



Die niedrigeren CO-Streckschwingungsfrequenzen von **45b** (1996 und 1936 cm^{-1}) im Vergleich zu **45a** (2000 und 1946 cm^{-1}) spiegeln die Zunahme der Donorqualität der SiR_3 -Gruppe beim Wechsel von R = Phenyl zu R = Ethyl wieder. Der gleiche Trend ist auch bei den $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ -Komplexen **44a** (Abbildung 56) und **44b** (Abbildung 57) zu beobachten, worauf schon früher hingewiesen wurde.^[133,138]

3.6.3 Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1**) in Gegenwart von Triphenyl- oder Triethylsilan in CO-gesättigter Lösung

Das aus den bisherigen Blitzlichtphotolyseversuchen mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) schon bekannte Isomer $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) tritt auch in Gegenwart der beiden Silane als relativ langlebiger Transient in Erscheinung. Seine CO-Streckschwingungsbanden überlappen teilweise mit den Absorptionen kurzlebigerer Transienten, die als Zwischenstufen auf dem Wege von **1** nach $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ (**44**) eine Rolle spielen, und erschweren dadurch deren Nachweis und Identifizierung. Im Interesse der Übersichtlichkeit sind in den dargestellten Differenzspektren die drei $\nu(\text{CO})$ -Banden von **4** als schattierte Flächen (übernommen aus der Abbildung 7A) kenntlich gemacht.

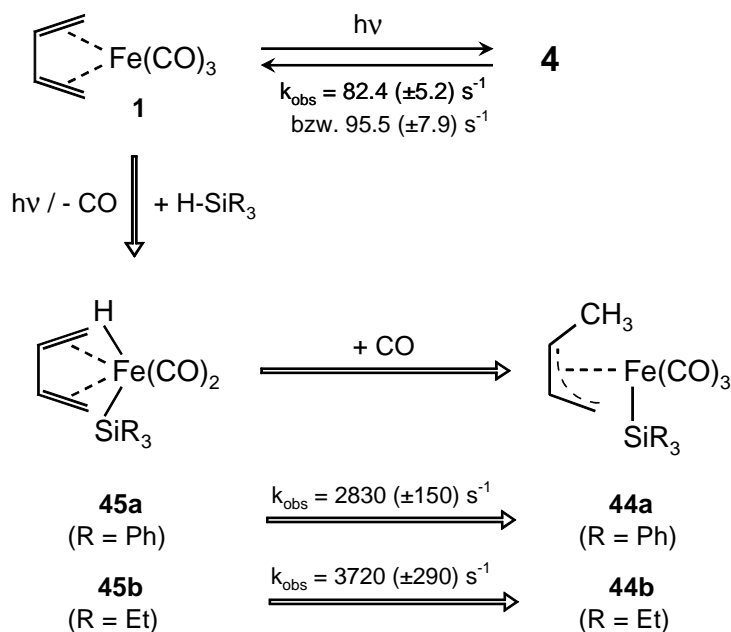
Die nach der Blitzlichtphotolyse von **1** und Triphenylsilan in CO-gesättigtem Cyclohexan bei einer Gesamtmesszeit von 50 ms beobachteten Veränderungen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums sind in Abbildung 61 zusammengefasst.

Das nach 0.1 ms registrierte Differenzspektrum (Abbildung 61A) zeigt neben den Ausbleichbanden von **1** vier Produktabsorptionen mit Maxima bei 2024, 2002, 1962 und 1944 cm^{-1} . Die Positionen von drei dieser Banden (2024, 1962 und 1944 cm^{-1}) entsprechen den CO-Streckschwingungsfrequenzen des Transienten **4**, doch ist leicht zu erkennen, dass im Bereich von 1944 cm^{-1} neben **4** (Bande III) ein weiteres Produkt (●) zur Absorption beiträgt.

Dementsprechend werden die $\Delta A(t)$ -Kurven in diesem Bereich auf der Basis von zwei Exponentialfunktionen analysiert. Die zusätzliche Absorption (●) klingt relativ schnell ab (Abbildung 61D), und zwar mit etwa der gleichen Geschwindigkeit ($k_{\text{obs}} = 2785 \pm 115 \text{ s}^{-1}$) wie die Bande bei 2002 cm^{-1} (●, $k_{\text{obs}} = 2995 \pm 135 \text{ s}^{-1}$). Beide Banden (2002 und 1944 cm^{-1} , ●) werden der schon im vorhergehenden Abschnitt charakterisierten Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiPh}_3)$ (**45a**; $\tilde{\nu} = 2000$ und 1946 cm^{-1} ; Abbildung 59) zugeschrieben, die dort durch Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**; $\tilde{\nu} = 2042$, 1988 und 1968 cm^{-1}) erzeugt wurde und unter CO-Aufnahme mit $k_{\text{obs}} = 2920 (\pm 620) \text{ s}^{-1}$ unter Rückbildung von **44a** wieder verschwand (Schema 38).

Die gleiche Reaktion findet auch hier statt (Schema 39), denn spiegelbildlich zum Abklingen von **45a** wachsen mit $k_{\text{obs}} = 2830 (\pm 135)$ bzw. 2760 (± 155) s^{-1} zwei Absorptionen von **44a** bei 2042 und 1968 cm^{-1} (⊙) heran (Abbildung 61D). Als Mittelwert aus den Daten für das Verschwinden von **45a** und den Aufbau von **44a** ergibt sich $k_{\text{obs}}(\text{45a} \rightarrow \text{44a}) = 2830 (\pm 150) \text{ s}^{-1}$.

Schema 39



Bei der analog durchgeführten Blitzlichtphotolyse von **1** in Gegenwart von Triethylsilan (Abbildung 62) erscheint die Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiEt}_3)$ (**45b**) als Zwischenstufe auf dem Wege nach $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**). Sie gibt sich in dem nach 0.1 ms registrierten Differenzspektrum (Abbildung 62A) durch eine Schulter bei 1934 cm^{-1} (●) auf der langwelligen Flanke der Bande III des langlebigen Transienten **4** sowie eine Bande bei 1996 cm^{-1} (●) zu erkennen. Beide Absorptionen klingen gemeinsam ab, während gleichzeitig zwei Banden von **44b** bei 2036 und 1958 cm^{-1} (⊙) heranwachsen (Abbildung 62D). Die im Schema 39 genannte Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}}(\text{45b} \rightarrow \text{44b}) = 3720 (\pm 290)$ stellt einen Mittelwert aus der Abklingkinetik von **45b** und der Aufbaukinetik von **44b** dar, wobei insgesamt 15 $\Delta A(t)$ -Kurven ausgewertet wurden. Die Kurve bei 1996 cm^{-1} blieb dabei unberücksichtigt, weil sich bei dieser Wellenzahl eine teilweise Überlappung mit der niederfrequenten A'-Ausbleichbande von **1** störend bemerkbar macht. Sowohl die beobachteten Bandenpositionen als auch die Geschwindigkeitskonstante stimmen recht gut mit den Werten überein, die im vorherigen Abschnitt bei der Charakterisierung von **45b** gefundenen wurden (Abbildung 60, Schema 38).

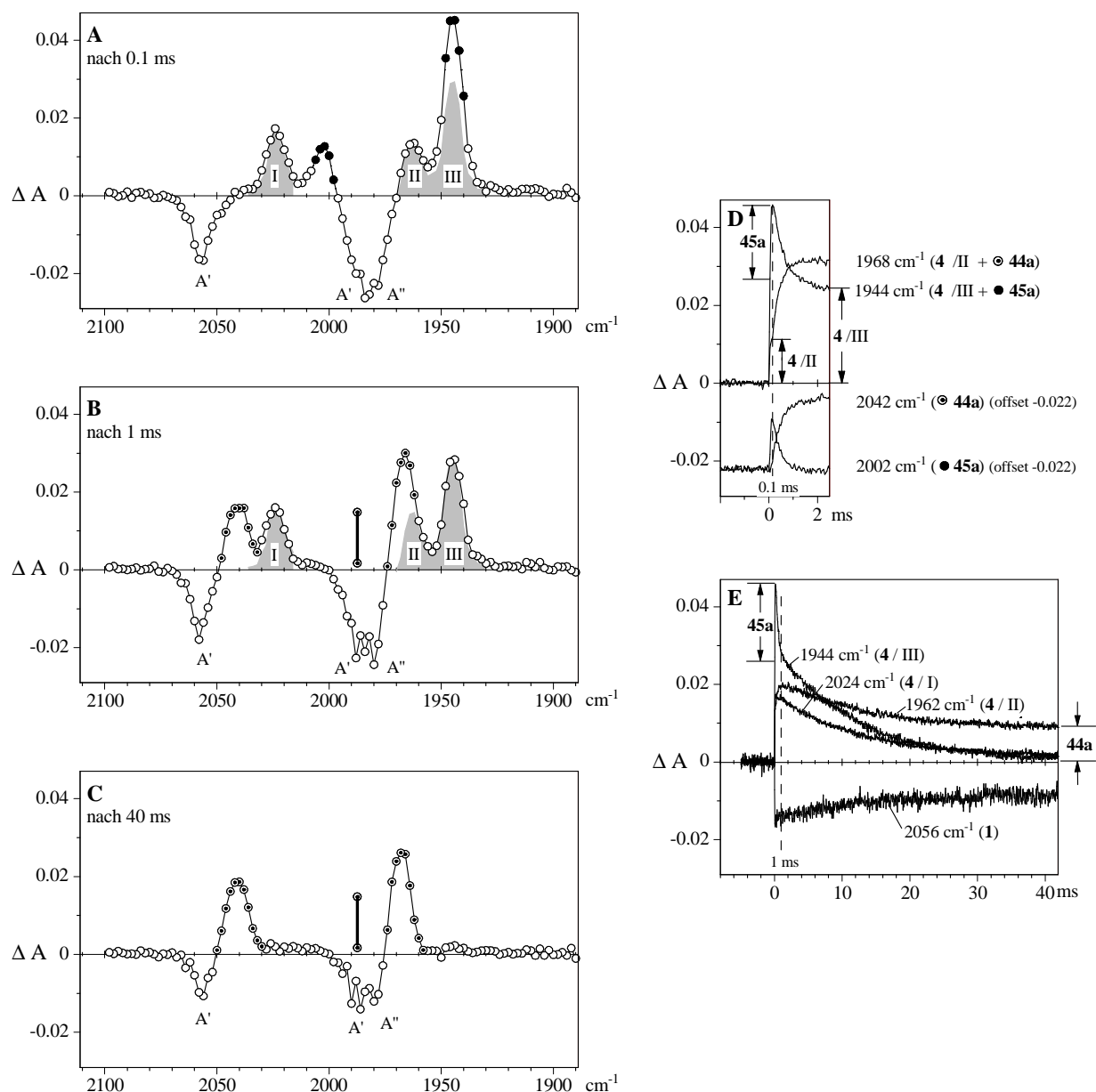


Abbildung 61: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in CO-gesättigtem Cyclohexan) in Gegenwart von Triphenylsilan (15 mM) bei 25 °C (50 ms Gesamtmesszeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 0.1 ms mit den Ausbleichbanden von **1** (2 A', A'') sowie Produktabsorptionen mit Maxima bei 2024 (I), 2002 (●), 1962 (II) und 1944 cm⁻¹ (III/●); die schattierten Flächen (I/II/III) entsprechen dem $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**), übernommen aus Abbildung 7A. \Rightarrow (B) Spektrum nach 1 ms mit den Ausbleichbanden von **1** (2 A', A'') sowie Produktabsorptionen mit Maxima bei 2042 (⊙), 2024 (I), 1968 (II/⊙) und 1944 cm⁻¹ (III). \Rightarrow (C) Spektrum nach 40 ms mit den Ausbleichbanden von **1** (2 A', A'') sowie den Produktabsorptionen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**, ⊙) bei 2042 und 1968 cm⁻¹. \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven zur Illustration des Abklingens von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiPh}_3)$ (**45a**, ●) und des Aufbaus von **44a** (⊙) in der Zeit nach 0.1 ms. \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurven zur Illustration des Abklingens von **4** und der Rückbildung von **1** in der Zeit nach 1 ms.

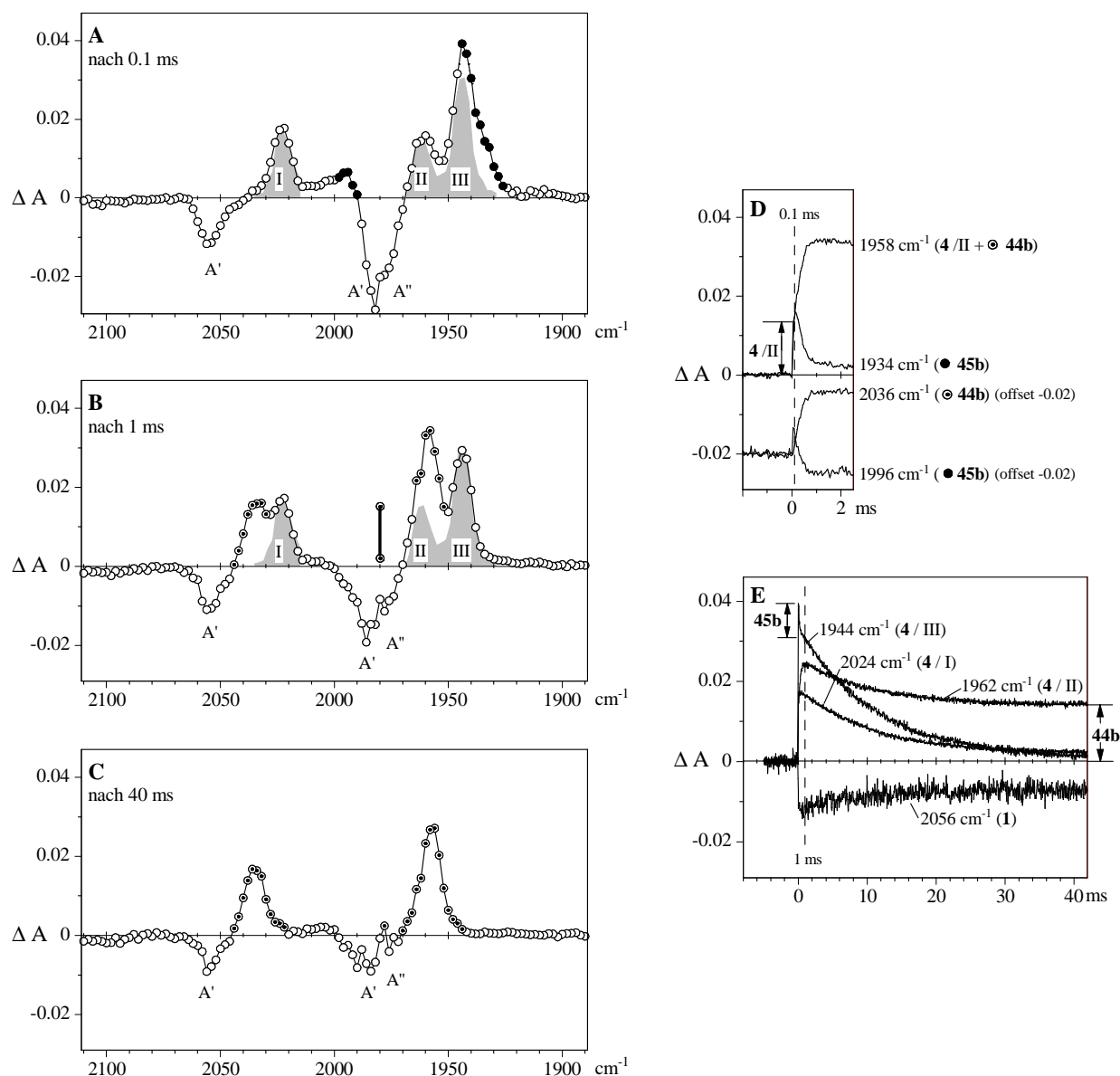


Abbildung 62: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in CO-gesättigtem Cyclohexan) in Gegenwart von Triethylsilan (15 mM) bei 25 °C (50 ms Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 0.1 ms mit den Ausbleichbanden von **1** (2 A', A'') sowie Produktabsorptionen mit Maxima bei 2024 (I), 1996 (●), 1962 (II), 1944 (III/●) und 1934 cm⁻¹ (Sch, ●); die schattierten Flächen (I/II/III) entsprechen dem $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**), übernommen aus Abbildung 7A. \Rightarrow (B) Spektrum nach 1 ms mit den Ausbleichbanden von **1** (2 A', A'') sowie Produktabsorptionen bei 2036 (⊙), 2024 (I), 1962 (Sch, II/⊙), 1958 (⊙/II) und 1944 cm⁻¹ (III). \Rightarrow (C) Spektrum nach 40 ms mit den Ausbleichbanden von **1** (2 A', A'') sowie den Produktabsorptionen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**, ⊙) bei 2036, 1978 und 1958 cm⁻¹. \Rightarrow (D) $\Delta A(t)$ -Kurven zur Illustration des Abklingens von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiEt}_3)$ (**45b**, ●) und des Aufbaus von **44b** (⊙) in der Zeit nach 0.1 ms. \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurven zur Illustration des Abklingens von **4** und der Rückbildung von **1** in der Zeit nach 1 ms.

In den nach 1 ms registrierten Spektren (Abbildung 61B bzw. Abbildung 62B) ist die Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiR}_3)$ (**45**) vollständig verschwunden, und die zwei Produktbanden (\odot) von **44a** bei 2042 und 1968 cm^{-1} bzw. von **44b** bei 2036 und 1958 cm^{-1} (\odot) haben ihren Endwert erreicht. Die mittlere, für **44a** bei 1988 cm^{-1} und für **44b** bei 1980 cm^{-1} erwartete Bande des jeweiligen Produkts tritt wegen der Überlappung mit den in diesem Bereich liegenden Ausbleichbanden von **1** nicht in Erscheinung. Ihre Position ist in beiden Abbildungen durch einen senkrechten Balken gekennzeichnet.

Bis zu diesem Zeitpunkt hat sich die Konzentration des langlebigen Transienten **4** noch nicht merklich verändert. Sein anschließendes Verschwinden geht einher mit einem Rückgang der Ausbleichbanden von **1**. Die Auswertung der Abklingkurven bei 2024 cm^{-1} (I), 1962 cm^{-1} (II) und 1944 cm^{-1} (III) in Abbildung 61E sowie 13 weiteren Wellenzahlen ergab einen Wert von $k_{\text{obs}} = 81.4 (\pm 4.9) \text{ s}^{-1}$. Für die gleichzeitige partielle Rückbildung des Eduktes **1** wurde bei 2056 cm^{-1} sowie vier benachbarten Wellenzahlen ein Wert von $k_{\text{obs}} = 85.7 (\pm 5.1) \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Als Mittelwert aus allen Messungen für das Verschwinden von **4** und die Rückbildung von **1** in Gegenwart von Triphenylsilan ergibt sich $k_{\text{obs}}(\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{1}) = 82.4 (\pm 5.2) \text{ s}^{-1}$. Die entsprechenden Messungen in Anwesenheit von Triethylsilan (Abbildung 62E) liefern $k_{\text{obs}}(\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{1}) = 95.5 (\pm 7.9) \text{ s}^{-1}$. Beide Daten stimmen befriedigend überein mit dem für die $\eta^4\text{-s-trans}$ (**4**) \rightarrow $\eta^4\text{-s-cis}$ (**1**) Umlagerung in Abwesenheit von Silan gefundenen Wert von $k_{\text{obs}} = 76.9 (\pm 3.4) \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 1).

Die **4** \rightarrow **1** Umlagerung ist nach 40 ms beendet, so dass in den zu diesem Zeitpunkt registrierten Differenzspektren (Abbildung 61C bzw. Abbildung 62C) auf der positiven Seite nur den Produkten **44a** bzw. **44b** zugehörige Absorptionen zu sehen sind. Im Fall von **44a** (Abbildung 61C) bleibt die mittlere CO-Streckschwingung (1988 cm^{-1}) trotz der teilweisen Rückbildung von **1** durch Überlappung mit dessen niederfrequenter A'-Ausbleichbande (1988 cm^{-1}) weiterhin vollständig ausgelöscht. Die mittlere CO-Streckschwingung von **44b** (1980 cm^{-1}) hingegen, die mit der etwas weniger intensiven A''-Ausbleichbande von **1** (vgl. Abbildung 27D) überlappt, tritt in Abbildung 62C als gerade schon wahrnehmbare Absorption in Erscheinung.

Als wichtige Feststellung muss abschließend betont werden, dass es keine Hinweise auf eine Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) mit dem jeweiligen Silan unter Bildung von zusätzlichem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) gibt. Beide Produkte entstehen ausschließlich auf dem Wege über **45a** bzw. **45b** (Schema 39).

Ergänzende, mit wesentlich kürzeren Gesamtmesszeiten durchgeführte Versuche (2 ms, Abbildung 63; 1 ms, Abbildung 64) lieferten weitere, die Genese der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiPh}_3)$ (**45a**) bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiEt}_3)$ (**45b**) betreffende Informationen.

Das durch photolytische CO-Abspaltung aus $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) ist erwartungsgemäß sehr kurzlebig. Seine bei 2002 und 1938 cm^{-1} zu erwartenden CO-Streckschwingungsbanden (vgl. Abbildung 6) sind bereits nach 4 μs (Abbildung 63A bzw. Abbildung 64A) zu Gunsten anderer Produktabsorptionen verschwunden. Nur bei einigen Wellenzahlen auf der langwelligen Flanke der Bande III des Transienten **4** gibt sich **3** durch eine kurzzeitig ($<4 \mu\text{s}$) sichtbare Spitze in den $\Delta A(t)$ -Kurven zu erkennen. Beispiele dafür sind die in Abbildung 63A eingefügte Kurve für 1936 cm^{-1} sowie die in Abbildung 64A eingefügte Kurve für 1934 cm^{-1} .

Wie die in Abbildung 63F und Abbildung 64F gezeigten $\Delta A(t)$ -Kurven für **45a** bei 2002 und 1944 cm^{-1} bzw. für **45b** bei 1994 und 1934 cm^{-1} zeigen, zieht sich der Aufbau dieser Spezies über einen Zeitbereich von 80-100 μs hin. Sie können daher nicht unmittelbar durch Reaktion des jeweiligen Silans mit dem Fragment **3** gebildet werden, denn dieses ist bereits nach 4 μs nicht mehr vorhanden. Man muss vielmehr annehmen, dass es sich hier um einen zweistufigen Prozess handelt. Als Zwischenstufe und unmittelbarer Vorläufer von **45a** bzw. **45b** kommt ein Addukt vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-H-SiR}_3)$ (**46**) in Betracht, in dem das Silan über die H-Si σ -Elektronen als η^2 -koordinierter Ligand an das Metallzentrum gebunden ist. Diese Koordinationsweise ist durch zahlreiche Beispiele belegt ist.^[328,329] Die anschließende Insertion des Metalls in die H-Si Bindung liefert dann **45a** (R = Ph) bzw. **45b** (R = Et), und man gelangt zu Schema 40 als Erweiterung von Schema 39.

Hinweise auf die Positionen der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **46a** liefert die in Abbildung 63D gezeigte Spektrensubtraktion, welche die Details der zwischen 4 μs und 100 μs (Abbildung 63B; vgl. Abbildung 61A) stattfindenden, mit der Umwandlung **46a** \rightarrow **45a** einhergehenden spektralen Veränderungen deutlich macht. Die Zunahme der Absorbanz in den Bereichen um 2002 und 1944 cm^{-1} (●) entspricht dem Aufbau von **45a**, während die gleichzeitige Abnahme der Absorbanz auf der jeweils kurzwelligen Flanke in den Bereichen um 2010 und 1954 cm^{-1} (↓) dem Verbrauch von **46a** zuzuschreiben ist. Auf die gleiche Weise illustriert die in Abbildung 64D gezeigte Spektrensubtraktion die Details der mit der Umwandlung **46b** \rightarrow **45b** einhergehenden spektralen Veränderungen in der Zeit von 4 μs und 80 μs (Abbildung 64B) und lässt so erkennen, dass die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **46b** bei etwa 2000 und 1946 cm^{-1} (↓) lokalisiert sind.

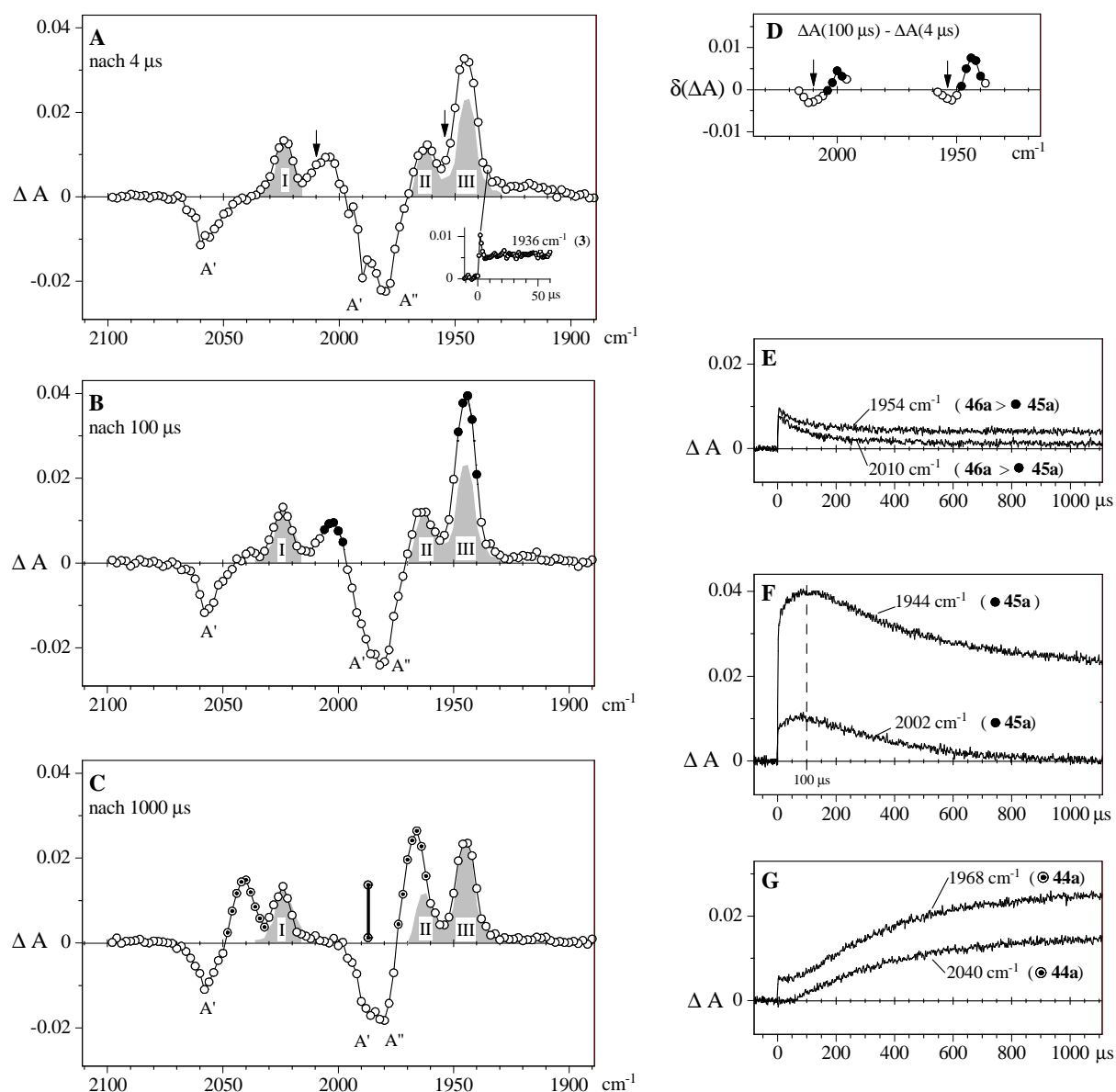


Abbildung 63: v(CO)-Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in CO-gesättigtem Cyclohexan) in Gegenwart von Triphenylsilan (15 mM) bei 25 °C (2 ms Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 4 μs mit den Ausbleichbanden von **1** sowie den Absorptionen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) bei 2024 (I), 1962 (II) und 1944 (III) cm^{-1} (schattierte Flächen, übernommen aus der Abbildung 7A) und weiteren, sich in den Bereichen 2014–1998 sowie 1956–1938 cm^{-1} überlagernden Produktabsorptionen (siehe Text). \Rightarrow (B) Spektrum nach 100 μs . \Rightarrow (C) Spektrum nach 1000 μs mit neuen Produktabsorptionen $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)]$ (**44a**, ⊙) bei 2040 und 1968 cm^{-1} . \Rightarrow (D) Computerunterstützte Subtraktion der Spektren (B) und (A) (siehe Text). \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 1954 cm^{-1} und 2010 cm^{-1} zur Illustration des Abklingens von **46a** (▲). \Rightarrow (F) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2002 und 1944 cm^{-1} zur Illustration des Aufbaus und des Abklingens von **45a** (●). \Rightarrow (G) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2040 und 1968 cm^{-1} zur Illustration des Aufbaus von **44a** (⊙).

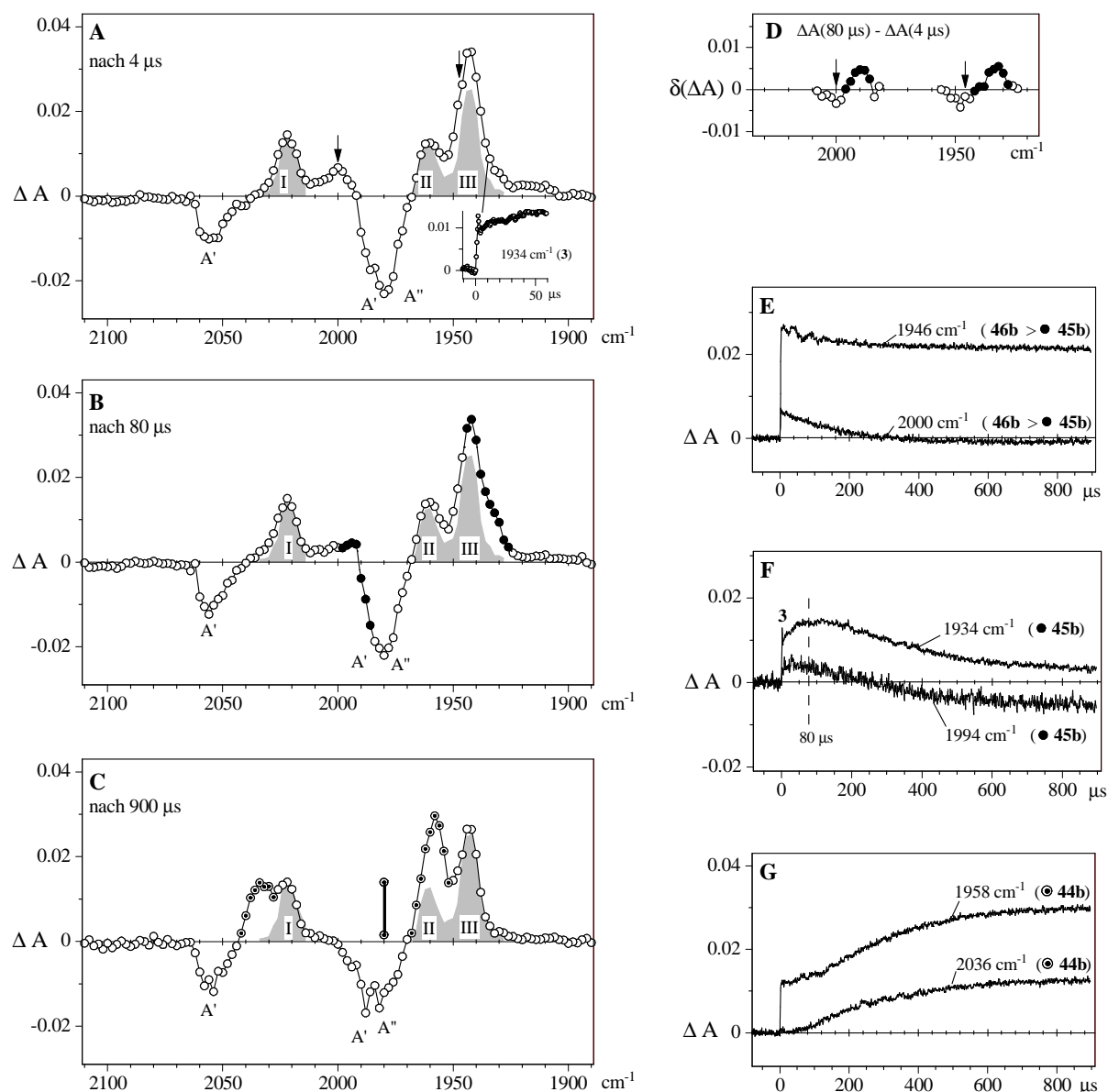
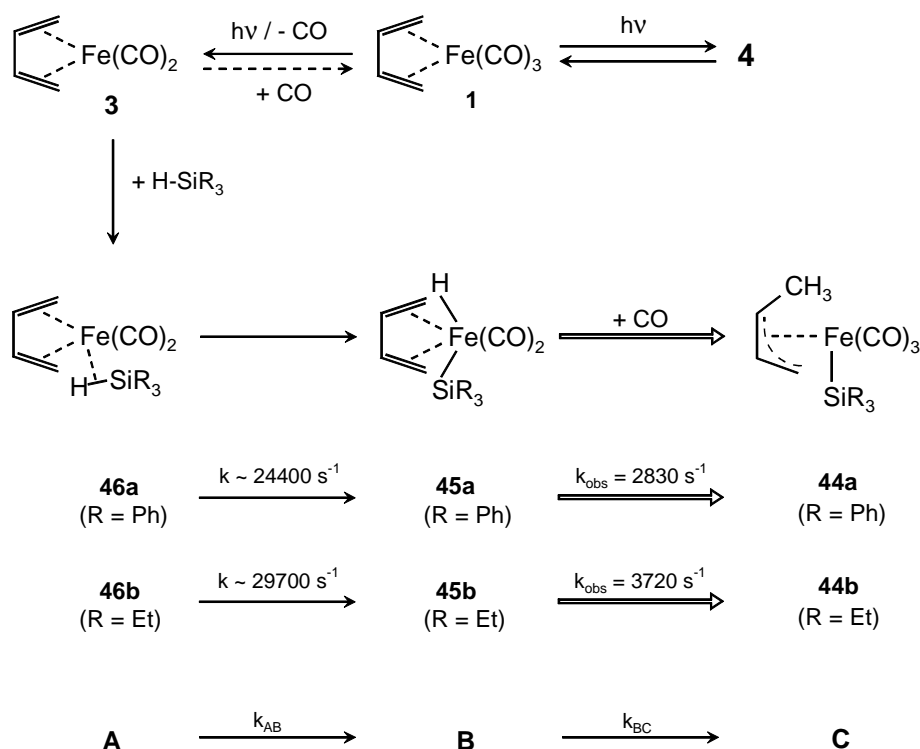


Abbildung 64: $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren aus der Blitzlichtphotolyse ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.5 mM, in CO-gesättigtem Cyclohexan) in Gegenwart von Triethylsilan (15 mM) bei 25 °C (1 ms Gesamtmeßzeit). \Rightarrow (A) Spektrum nach 4 μs mit den Ausbleichbanden von **1** sowie den Absorptionen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) bei 2024 (I), 1962 (II) und 1944 (III) cm^{-1} (schattierte Flächen, übernommen aus der Abbildung 7A) und weiteren, sich in den Bereichen 2008-1986 sowie 1954-1928 cm^{-1} überlagernden Produktabsorptionen (siehe Text). \Rightarrow (B) Spektrum nach 80 μs . \Rightarrow (C) Spektrum nach 900 μs mit neuen Produktabsorptionen $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)]$ (**44b**, \odot) bei 2036 und 1958 cm^{-1} . \Rightarrow (D) Computerunterstützte Subtraktion der Spektren (B) und (A) (siehe Text). \Rightarrow (E) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2000 und 1946 cm^{-1} zur Illustration des Abklingens von **46b**. \Rightarrow (F) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 1994 und 1934 cm^{-1} zur Illustration des Aufbaus und des Abklingens von **45b** (\bullet). \Rightarrow (G) $\Delta A(t)$ -Kurven bei 2036 cm^{-1} und 1958 cm^{-1} zur Illustration des Aufbaus von **44b** (\odot).

Bei der Erweiterung von Schema 39 zu Schema 40 wird implizit angenommen, dass es sich bei der Umwandlung von **46a** in **45a** bzw. **46b** in **45b** jeweils um einen Prozess ohne Rückreaktion handelt.

Schema 40^[252]



Für die Reaktionssequenz vom Typ **A** → **B** → **C** mit zwei konsekutiven Reaktionen (pseudo)-erster-Ordnung gilt (mit der Randbedingung $c_B^0 = c_C^0 = 0$) die Beziehung $t_B^{\max} = t_C^w = [1/(k_{\text{AB}} - k_{\text{BC}})] \cdot \ln(k_{\text{AB}}/k_{\text{BC}})$.^[330,331,332] Darin bezeichnet $t_B^{\max} = t_C^w$ den Zeitpunkt, zu dem $c_B(t)$ den Höchstwert erreicht und $c_C(t)$ den Wendepunkt durchläuft. Für die beiden hier vorliegenden Fälle **46a** → **45a** → **44a** bzw. **46b** → **45b** → **44b** liegt dieser Zeitpunkt bei etwa 80-100 μs , wie die $\Delta A(t)$ -Kurven für **45a** bei 2002 und 1944 cm^{-1} (Abbildung 63F) bzw. für **45b** bei 1994 und 1934 cm^{-1} (Abbildung 64F) sowie die $\Delta A(t)$ -Kurven für **44a** bei 2040 und 1968 cm^{-1} in Abbildung 63G bzw. für **44b** bei 2036 und 1958 cm^{-1} zeigen.

Durch Einsetzen eines Wertes von 100 μs bzw. 80 μs für $t_B^{\max} = t_C^w$ sowie der aus Schema 39 schon bekannten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(\text{45a} \rightarrow \text{44a}) = 2830 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{\text{obs}}(\text{45b} \rightarrow \text{44b}) = 3720 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich für $k(\text{46a} \rightarrow \text{45a})$ bzw. $k(\text{46b} \rightarrow \text{45b})$ der im obigen Schema 40 genannte Wert von etwa 24400 s^{-1} bzw. 29700 s^{-1} .

Anzumerken bleibt noch, dass die direkte Bestimmung von $k_{\text{obs}}(\mathbf{46a} \rightarrow \mathbf{45a})$ bzw. $k_{\text{obs}}(\mathbf{46b} \rightarrow \mathbf{45b})$ durch die Auswertung der Abklingkurven bei 2010 und 1954 cm^{-1} (Abbildung 63E) bzw. bei 2000 und 1946 cm^{-1} (Abbildung 64E) sowie einigen benachbarten Wellenzahlen deutlich niedrigere und zudem stark streuende Werte ergab. Anscheinend trägt das langsamere abklingende $\mathbf{45a}$ ($k_{\text{obs}} = 2830 \text{ s}^{-1}$) bzw. $\mathbf{45b}$ ($k_{\text{obs}} = 2720 \text{ s}^{-1}$) auch bei diesen Wellenzahlen etwas zur Absorbanz bei, so dass die gemessenen $\Delta A(t)$ -Kurven die schnelle Abklingkinetik von $\mathbf{46a}$ bzw. $\mathbf{46b}$ nicht richtig wiedergeben.

Nach dem vollständigen Verschwinden von $\mathbf{45a}$ zeigt das nach 1000 μs registrierte Differenzspektrum (Abbildung 63C, vgl. Abbildung 61B) auf der positiven Seite eine Überlagerung des 3-Bandenmusters (I/II/III) des Transienten $\mathbf{4}$ mit zwei der drei $\nu(\text{CO})$ -Banden des Produkts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ ($\mathbf{44a}$) (2040 und 1968 cm^{-1} , \odot). Das entsprechende Bild zeigt sich in Abbildung 64C (vgl. Abbildung 62B) nach dem vollständigen Verschwinden von $\mathbf{45b}$.

In einem ergänzenden Dunkelversuch wurde der (Z)-Cycloocten-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ ($\mathbf{7}$) als Quelle für die $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ -Einheit verwendet (vgl. Schema 6) und mit überschüssigem Triethylsilan in CO-gesättigtem *n*-Hexan Lösung umgesetzt.

Eine unter Argonatmosphäre angesetzte Lösung von $\mathbf{7}$ (2 mM) in gekühltem (-30°C), mit Triethylsilan (6 mM) versetzten *n*-Hexan zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des FT-IR-Spektrums (Abbildung 65A) im wesentlichen zwei Banden bei 2004.1 und 1949.5 cm^{-1} , wie sie auch ohne Zusatz des Silans beobachtet wurden (siehe Tabelle 5). Nach Abpumpen des Argons wird Kohlenmonoxid eingelassen, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und die Umsetzung IR-spektroskopisch verfolgt. Bereits nach etwa 5 min ist $\mathbf{7}$ weitgehend ($>90\%$) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ ($\mathbf{44b}$) umgesetzt, und in dem nach insgesamt 10 Minuten aufgenommenen FT-IR-Spektrum (Abbildung 65B) sind außer dem intensiven Dreibanden-Spektrum von $\mathbf{44b}$ nur noch drei weitere, schwache Absorptionen (*) zu sehen, die auf eine geringe Menge $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ ($\mathbf{1}$, vgl. Abbildung 27D) als Nebenprodukt hinweisen.

Dies ist insofern bemerkenswert, als $\mathbf{7}$ in Abwesenheit anderer potentieller Liganden sehr bereitwillig mit Kohlenmonoxid unter Bildung von $\mathbf{1}$ reagiert (vgl. Schema 6). Es sei daran erinnert, dass auch das durch photolytische CO-Abspaltung aus $\mathbf{1}$ erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ ($\mathbf{3}$) in CO-gesättigter Lösung sehr schnell unter Rückbildung von $\mathbf{1}$ abgefangen wird (Abbildung 6, Schema 2).

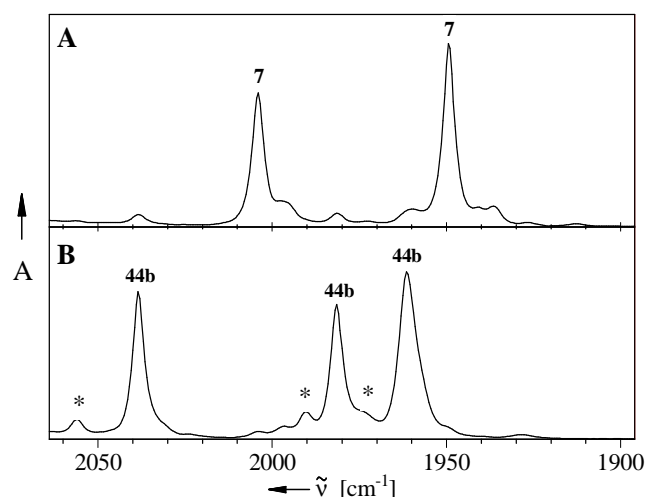
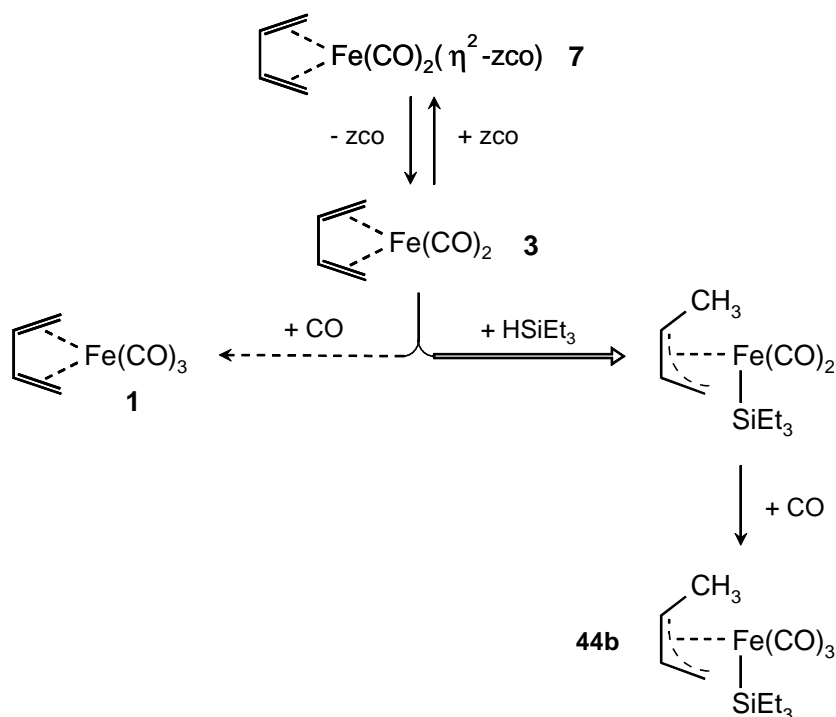


Abbildung 65: \Rightarrow (A) $\nu(\text{CO})$ -Banden (2004.1 und 1949.5 cm^{-1}) im FT-IR-Spektrum einer Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) (2 mM) und H-SiEt_3 (6 mM) in *n*-Hexan bei -30°C unter Argonatmosphäre. \Rightarrow (B) Spektrum, aufgenommen nach Zusatz von CO und 10 min Rühren bei Raumtemperatur, mit den $\nu(\text{CO})$ -Banden des Hauptprodukts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) (2038.4, 1981.6 und 1961.3 cm^{-1}) und den schwachen Absorptionen (*) des Nebenprodukts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (vgl. Abbildung 27D).

In Gegenwart des Silans spielt dieser Prozess aber offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle, und das Kohlenmonoxid kommt hier erst nach erfolgter Silanaddition als Abfangreagenz für die Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ zum Zuge (Schema 41).

Schema 41^[252]



3.6.4 Quantenausbeute der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ mit Triphenylsilan zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**)

Auf Grund der thermischen Stabilität und guten Handhabbarkeit des Produkts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) wurde das Triphenylsilan zur Bestimmung der Quantenausbeute der photoinduzierten Silanaddition an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) ausgewählt. Es wurden mehrere Messreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Triphenylsilan durchgeführt. Bestrahlt wurde monochromatisch bei $\lambda = 313$ nm, einer Wellenlänge, die nur wenig von der Emission des für die Blitzlichtphotolyseversuche eingesetzten Lasers (308 nm) abweicht.

Wie schon bei früheren Quantenausbeutemessungen (Abschnitt 3.3.2) wurde auch hier eine mit einem elektronisch integrierenden Aktinometer ausgestattete Apparatur^[261] zur Lichtmessung eingesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 66A und Abbildung 56 ist jeweils der CO-Streckschwingungsbereich der IR-Spektren des Edukts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) und des Produkts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) dargestellt.

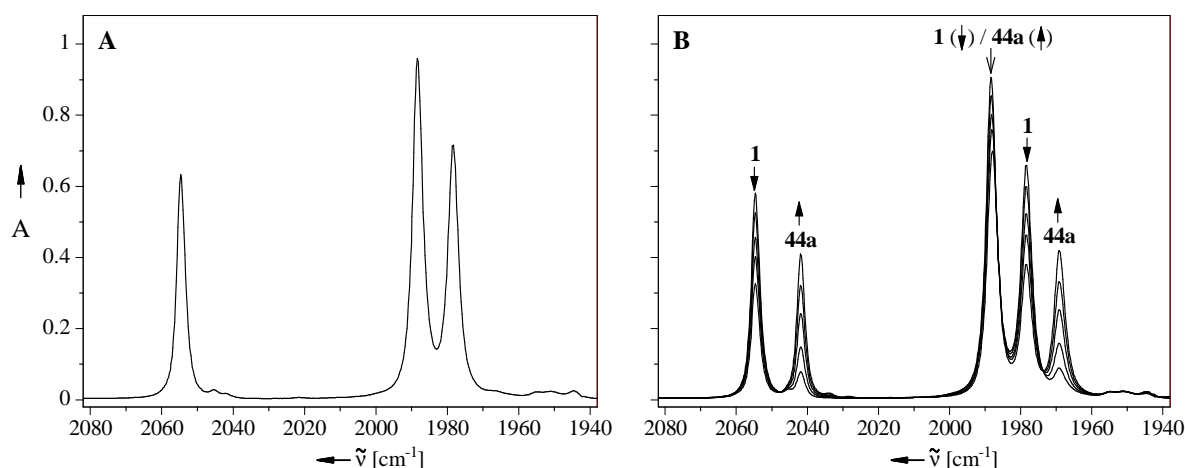
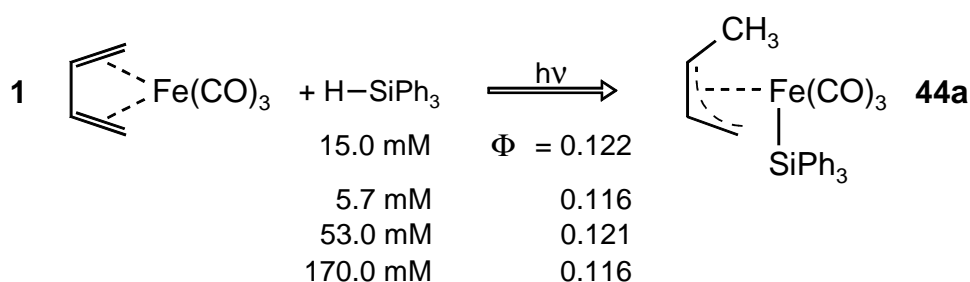


Abbildung 66: IR-Reaktionsspektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (1.77 mM) mit H-SiPh_3 (15 mM) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) in Cyclohexanlösung unter Argonatmosphäre (IR-Zelle d=509 μm ; FT-IR Gerät Bruker IFS66, Auflösung 0.5 cm^{-1}). \Rightarrow (A) Spektrum vor der Belichtung mit den Banden von **1** bei 2054.6, 1988.4 und 1978.4 cm^{-1} ($\epsilon = 7029, 11610$ und $8207 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die höheren ϵ -Werte im Vergleich zu Abbildung 27D sind eine Folge der besseren spektralen Auflösung. \Rightarrow (B) IR-Spektren nach Absorption von 1.12, 2.79, 5.59, 8.38 und 13.97 mEinstein·L⁻¹ (8.4, 16.9, 27.9, 36.4 und 48.6 % Umsatz).

Die Reaktionsspektren in Abbildung 66B entstammen einer Serie von Messungen, in denen **1** in Cyclohexan in Gegenwart von 15 mM Triphenylsilan unter Argonatmosphäre be-
lichtet wurde. Sie zeigen **44a** als einziges Produkt (Schema 42) und illustrieren die kontinuierliche Abnahme der Banden von **1** bei 2054.6 und 1978.4 cm⁻¹ und den damit einhergehenden Anstieg der Absorptionen von **44a** bei 2041.9 und 1969.2 cm⁻¹. Bei etwa 1988 cm⁻¹ überlagern sich je eine Bande des Edukts und Produkts, von denen das letztere den kleineren Extinktionskoeffizienten besitzt, so dass hier letztlich eine Abnahme der Absorbanz zu beobachten ist.

Schema 42



Zur quantitativen Analyse werden die gut separierten hochfrequenten Banden von **1** bei 2054.6 cm⁻¹ (ε = 7029 L·mol⁻¹ cm⁻¹, Abbildung 66A) und von **44a** bei 2041.9 cm⁻¹ (ε = 9308 L·mol⁻¹ cm⁻¹, Abbildung 56) verwendet.

Die in der Tabelle 16 (Exp. Teil) zusammengefassten und in Abbildung 67A grafisch dargestellten Messergebnisse dokumentieren einen von Beginn an glatten Reaktionsverlauf mit sehr guten Materialbilanzen. Dies ist insofern bemerkenswert, als ohne Zusatz von freiem Kohlenmonoxid gearbeitet wird und somit zunächst nur das durch Photofragmentierung von **1** freigesetzte CO für die Überführung der Zwischenstufe **45a** in das Endprodukt **44a** zur Verfügung steht (Schema 40).

Dass der Umsatz als Funktion von τ relativ rasch abflacht, ist auf die zunehmende Lichtabsorption durch das Produkt **44a** zurückzuführen, dessen Extinktionskoeffizient bei der Bestrahlungswellenlänge von λ = 313 nm mehr als doppelt so hoch ist wie der des Edukts **1** (Abbildung 68). Die aus der Blitzlichtphotolyse bekannte Photoreaktivität von **44a** ist in diesem Zusammenhang ohne praktische Bedeutung. Zwar ist damit zu rechnen, dass der Komplex photolytisch CO verliert und eine Rückspaltung zu **45a** erleidet (Schema 38), doch ist dieser Prozess selbst in Abwesenheit von zugesetztem Kohlenmonoxid offenbar weitgehend reversibel.

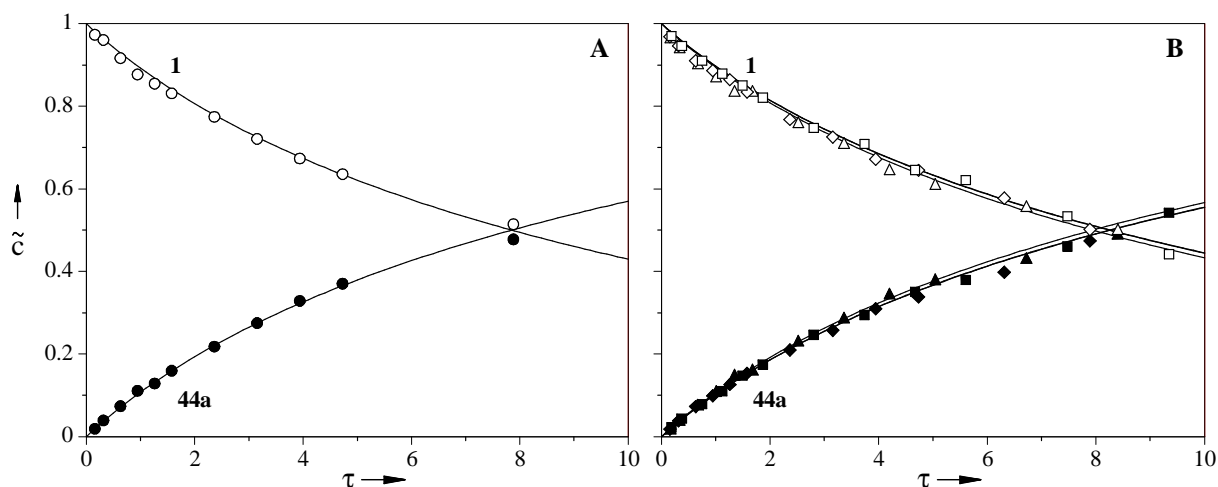


Abbildung 67: ⇒(A) Verlauf der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**, \circ , 1.77 mM) mit H-SiPh_3 (15 mM) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**, \bullet) durch kontinuierliche Belichtung (313 nm) in Cyclohexanlösung. ⇒(B) Verlauf der Umsetzung von **1** mit 5.7 mM H-SiPh_3 (\diamond/\blacklozenge), 53 mM H-SiPh_3 (\triangle/\blacktriangle) und 170 mM H-SiPh_3 (\square/\blacksquare) unter gleichen Belichtungsbedingungen.

Die Symbole stellen die experimentell bestimmten Konzentrationen dar, während die Kurven den jeweiligen Konzentrationsverlauf wiedergeben, der mit der durch iterative Anpassung bestimmten Quantenausbeute und den in Abbildung 68 angegebenen Extinktionskoeffizienten ϵ_{313} von **1** und **44a** berechnet wurde.

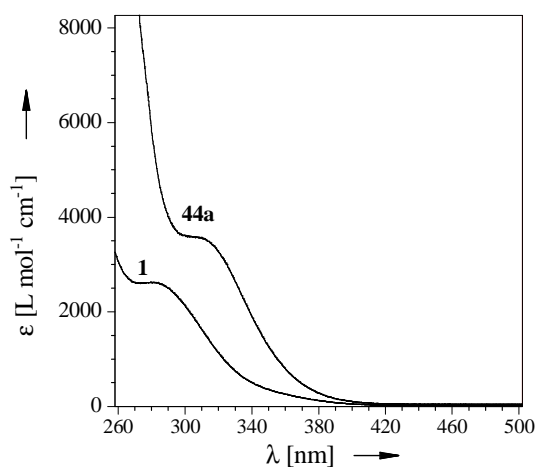


Abbildung 68: UV-Vis-Spektren von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) ($\epsilon_{313} = 1470 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) ($\epsilon_{313} = 3505 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) in Cyclohexan.

Ein auf beginnende Zersetzung hinweisendes leichtes Defizit in der Materialbilanz ist erst nach längerer Belichtung mit Umsätzen von deutlich mehr als 50 % festzustellen (siehe Tabelle 16). Deshalb kann **44a** wie ein rein physikalisch wirkender innerer Lichtfilter behandelt werden. Die bestmögliche iterative Anpassung der nach Gl. (28) und (29) berechneten Umsatzkurven $\tilde{c}_i(\tau)$ an die experimentellen Messpunkte (Abbildung 67A) wird mit dem in Schema 42 schon vermerkten Wert von $\Phi = 0.122$ erreicht.

$$\Phi = \frac{1}{\epsilon_A \cdot \tau} \left[(\epsilon_A - \epsilon_B)(1 - \tilde{c}_A) + \epsilon_B \ln \frac{1}{\tilde{c}_A} \right] \quad (A = \mathbf{1}, B = \mathbf{44a}) \quad (28)$$

$$\tilde{c}_B = 1 - \tilde{c}_A \quad (29)$$

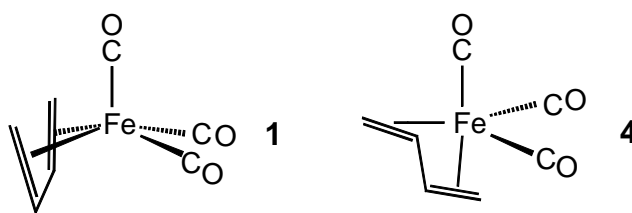
Nahezu identische Umsatzkurven (Abbildung 67B) und Quantenausbeuten (Schema 42) wurden in drei weiteren Messreihen erhalten, in denen Triphenylsilan sowohl in niedrigerer Konzentration (5.7 mM, Tabelle 17) als auch in höheren Konzentrationen (53 mM, Tabelle 18; 170 mM, Tabelle 19) eingesetzt wurde.

Die wesentliche Ursache für die relativ niedrige, auch durch die hohen Silankonzentrationen nicht beeinflusste Quantenbeute ist darin zu sehen, dass nur die photolytische CO-Abspaltung aus **1** unter Erzeugung des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**) letztlich zur Produktbildung führt, während die ebenfalls Licht verbrauchende Bildung des Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) nichts dazu beiträgt (Schema 40). Dieser Sachverhalt ist bereits im vorhergehenden Abschnitt (3.6.3) bei der Diskussion der Blitzlichtphotolyse von **1** in Gegenwart von Triphenyl- bzw. Triethylsilan hervorgehoben worden.

4 Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit ist es gelungen, Einblicke in die Mechanismen photoinduzierter Substitutions- und Additionsreaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (bd = Butadien) und in den Ablauf seiner photochemischen, von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ausgehenden Synthese zu gewinnen. Die Untersuchungen umfassen Blitzlichtphotolyseversuche (XeCl Excimer-Laser, 308 nm) mit schneller Infrarotdetektion im CO-Streckschwingungsbereich, Quantenausbeutebestimmungen (Lichtmessung durch elektronisch integrierendes Aktinometer; Analytik mittels quantitativer FT-IR-Spektroskopie) und Isotopen-Markierungen mit ^{13}CO .

Die Blitzlichtphotolyse von **1** liefert neben dem hochreaktiven Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**), das sehr schnell durch Kohlenmonoxid ($\tau \leq 5 \mu\text{s}$) oder andere Reaktionspartner abgefangen wird, einen weiteren Transienten mit einer 1000 mal längeren Lebensdauer. Dieser Transient (**4**) verschwindet unter weitgehender Rückbildung von **1** mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 74.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sein aus früheren Tieftemperaturmatrixstudien schon bekanntes $\nu(\text{CO})$ -Dreibandenmuster wurde seinerzeit dem Fragment “ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})$ “ zugeschrieben. Die neuen Befunde in Lösung charakterisieren **4** jedoch als ein koordinativ gesättigtes Isomer von **1**, für das in Anlehnung an einige (seltene) Präzedenzfälle eine Struktur mit $\eta^4\text{-s-trans-}$ koordiniertem 1,3-Dien vorgeschlagen wird. Bekräftigt wird dieser Vorschlag durch eine begleitende (in einer anderen Arbeitsgruppe des Instituts durchgeführten)



DFT-Studie. Diese Studie behandelt darüber hinaus zwei denkbare Wege für die Rückumlagerung des $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ (**4**) in das thermodynamisch stabilere $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1**) und liefert berechnete Aktivierungsenergien, die den experimentell ermittelten Wert befriedigend wiedergeben.

Zur Analyse der CO-Streckschwingungen von **1** und **4** im Rahmen der Näherung des energie-faktorierten CO-Kraftfeldes werden zusätzliche Frequenzdaten aus den Spektren von spezifisch durch eine ^{13}CO -Gruppe markierten Derivaten herangezogen. Aus $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-s-cis-1,3-bd})$ (**1-I**), das durch Umsetzung des thermisch labilen $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ mit überschüssigem ^{13}CO erhältlich ist, wird durch Blitzlichtpho-

tolyse das entsprechende $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4-I**) als langlebiger Transient erzeugt.

Bei Blitzlichtphotolyseversuchen mit einigen weiteren $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexe wird, in Analogie zur Photoreaktivität von **1**, ebenfalls CO-Abspaltung unter Bildung des entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})(\text{solv})$ -Fragments und, soweit der Dienligand dies zulässt, eine Isomerisierung zu einem länger lebenden Transienten beobachtet, in dem noch eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit vorliegt.

Erstmals durchgeführte Quantenausbeutemessungen zur Überführung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Butadien in $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) durch kontinuierliche, monochromatische Bestrahlung (313 nm) zeigen, dass neben dem zweistufigen, über das $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) führenden Weg ($\Phi_{\text{AB}} = 0.66$, $\Phi_{\text{BC}} = 0.34$; **A** = $\text{Fe}(\text{CO})_5$, **B** = **2**, **C** = **1**) auch eine direkt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu **1** führende Reaktion ($\Phi_{\text{AC}} = 0.11$) stattfindet. Blitzlichtphotolyseversuche belegen, dass auf beiden Wegen die Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) als kinetisch begünstigte Zwischenstufe in Erscheinung tritt.

Bei der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in CO-haltiger Cyclohexanlösung ohne Zusatz anderer potentieller Liganden wird zusätzlich zu dem erwarteten Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$ auch das zweifach ungesättigte $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$ als äußerst kurzlebiger Transient nachgewiesen. Dieser Befund erklärt zwanglos die Bildung von **4** (bzw. **1**) als Einphoton-Produkt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, steht aber im Widerspruch zu der bisherigen Auffassung, dass eine mehrfache CO-Abspaltung aus elektronisch angeregtem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nur in der Gasphase, nicht aber in kondensierten Medien zu erwarten ist. Beide Fragmente addieren unphotolysiertes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, wobei letzteres durch CO-Aufnahme zusätzliches $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als Endprodukt liefert.

Bei einer in Erweiterung der ursprünglichen Aufgabenstellung durchgeführten Blitzlichtphotolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ wird zwar das Fragment $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ als sehr kurzlebiger Transient nachgewiesen, nicht aber das zweifach ungesättigte $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{solv})$. Als Folgeprodukte von $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$ sind $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ sowie als Dimeres die Spezies $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ zu beobachten. Bei Zusatz von Aceton erscheint $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{aceton})$ als länger lebendes Intermediat auf dem Wege zu $\text{Os}_2(\text{CO})_9$.

Das durch Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) erzeugte Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ (**3**) wird durch potentielle Liganden L sehr schnell ($< 1 \mu\text{s}$) unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{L})$ -Produkten [$\text{L} = \eta^2\text{-1,3-bd}$, Trimethylphosphit (tmp), Pro-

pionsäuremethylester (psm), Acrylsäuremethylester (asm)] abgefangen. Das gleichzeitig gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-1,3-bd})$ (**4**) zeigt gegenüber L nur wenig oder gar keine Reaktivität, wohl aber kann L die Rückreaktion **4** \rightarrow **1** beschleunigen. Aus der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$ wird der über seine Carbonylgruppe nur schwach gebundene Ester durch Kohlenmonoxid unter Rückbildung von **1** wieder verdrängt.

Der analoge Komplex des Acrylesters geht durch haptotrope Umlagerung in $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ über, in dem der Acrylester über die Olefinfunktion an das Metallzentrum gebunden ist. Einen alternativen Zugang zu dieser Verbindung bietet die Dunkelreaktion des als $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ -Quelle bewährten $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (zco = (Z)-Cycloocten) mit Acrylsäuremethylester. Auf diese Weise *in situ* erzeugtes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ reagiert nach FT-IR-spektroskopischen Beobachtungen mit CO bzw. ^{13}CO unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$. In diesem schon länger bekannten Komplextyp sind das Dien und der Acrylester zur C_6 -Kette verknüpft, die als σ, η^3 -koordinierter Ligand an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden ist. Es existieren zwei Isomere mit *exo*- bzw. *endo*- Orientierung der Estergruppe in Bezug auf die η^3 -Allyleinheit. Nach Beobachtungen mittels Blitzlichtphotolyse und schneller IR-Detektion am Beispiel des *exo*-Isomers folgt der photolytischen CO-Eliminierung die Rückspaltung der C_6 -Kette zu $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ und belegt so, dass die metallunterstützte C-C-Verknüpfung ein reversibler Prozess ist.

Von *exo*- und *endo*- $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ wird zunächst nur jeweils eines der drei denkbaren Stereoisotopomeren gebildet. Es folgt ein langsamer, sich über mehrere Stunden hinziehender intramolekularer CO/ ^{13}CO Platzwechsel, der in beiden Fällen zur gleichmäßigen Verteilung des ^{13}CO auf alle drei Carbonyl-Positionen führt. Sowohl für das *exo*- als auch für das *endo*-Isomer standen damit genügend Frequenzdaten für eine komplette Analyse der Carbonylstreckschwingungen im Rahmen der Näherung des energie-faktorierten CO-Kraftfeldes zur Verfügung.

Im abschließenden Teil der Arbeit wird die photoinduzierte Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) mit einem Silan vom Typ H-SiR_3 an unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ behandelt, ein Prozess, der im Zusammenhang mit der photokatalytischen Hydrosilylierung von 1,3-Dienen von allgemeinem Interesse ist. Im Mittelpunkt der Studien steht der Triphenylsilyl-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$, dessen Struktur bei dieser Gelegenheit röntgen-kristallographisch abgesichert und für den auch die Quantenausbeute

($\Phi = 0.116$ bis 0.122) bestimmt wird. Zu diesem Zweck durchgeführte quantitative FT-IR-Messungen bei kontinuierlicher Belichtung mit $\lambda = 313$ nm belegen einen glatten Reaktionsablauf mit guten Massenbilanzen bis zu hohem Umsatz.

Nach Beobachtungen mittels Blitzlichtphotolyse und schneller IR-Detektion ist die durch photolytische Erzeugung des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ eingeleitete Umsetzung zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ ($\text{R} = \text{Phenyl, Ethyl}$) in CO-gesättigter Lösung nach etwa 1 ms abgeschlossen. Eine zentrale Rolle spielt eine als $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{Si-R}_3)$ angesprochene Zwischenstufe, die auch durch photolytische Rückspaltung des jeweiligen Produkts entsteht und unter inerter Atmosphäre wesentlich langlebiger ist als in Gegenwart von Kohlenmonoxid. Gleichzeitig mit dem Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{solv})$ erzeugtes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-s-trans-1,3-bd})$ trägt nicht zur Produktbildung bei, sondern verschwindet unter Rückbildung von **1**, wodurch die selbst bei hoher Silankonzentration relativ niedrige Quantenausbeute leicht zu verstehen ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines (Materialien und Geräte)

Lösungsmittel. Das in den Blitzlichtphotolyseversuchen routinemäßig als Lösungsmittel verwendete Cyclohexan (Fisher Scientific, z. S.) wurde durch fraktionierte Destillation über LiAlH_4 und unter Argonatmosphäre von organischen Verunreinigungen und Spuren von Wasser gereinigt. Mit dem bei der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44a**) und $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1-I**) eingesetzten Methylcyclohexan (Merck, z.S.) wurde analog verfahren.

Die für präparative Umsetzungen verwendeten Lösungsmittel *n*-Pentan (Merck, 95 %) und *n*-Hexan (Merck, p.A.) wurden ohne weitere Reinigungsschritte direkt eingesetzt.

Gase. Als Gase wurden verwendet : 1,3-Butadien (Messer-Griesheim, 99%), Argon (Messer-Griesheim, $\geq 99.9999\%$), CO (Messer-Griesheim, $\geq 99.997\%$) und ^{13}CO (Cambridge Isotope Laboratories / Promochem Wesel, $\geq 99\%$ ^{13}C , $\leq 1\%$ ^{18}O).

Organische Substanzen. Die käuflichen Substanzen Acrylsäuremethylester (Merck, z.S.), Trimethylphosphit (Fluka, puriss.), Propionsäuremethylester (Methylpropionat, Merck, z.S.) und (Z)-Cycloocten (Merck, z. S.) wurden vor dem Einsatz durch Umkondensation gereinigt. Triethylsilan (Fluka, $\geq 97\%$) und Triphenylsilan (Fluka, $\geq 99\%$) wurden ohne weitere Reinigungsschritte direkt eingesetzt. 1,2-Dimethylencyclohexan wurde nach der Literaturvorschrift^[333] synthetisiert.

Carbonylmetall-Komplexe. Käufliches $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Fluka, $>97\%$) wurde vor dem Einsatz durch Umkondensation gereinigt. Das verwendete $\text{Os}(\text{CO})_5$ (dargestellt durch Hochdruck-Carbonylierung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$)^[307] war noch im Arbeitskreis aus einer Zusammenarbeit mit Prof. J. Takats (Edmonton, Kanada) verfügbar.

Die folgenden $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Komplexe wurden in Anlehnung an eine publizierte Vorschrift^[85] durch photochemische Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit dem jeweiligen 1,3-Dien dargestellt: $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2,3-dmbd})$ (**9**), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2-mbd})$ (**8**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-chd})$ (**11**). Zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,2-dmch})$ (**10**) wurde $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-zco})_2$ ^[112] mit 1,2-Dimethylencyclohexan umgesetzt.

Durch Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 1,3-Butadien in Anlehnung an eine publizierte Vorschrift^[93] dargestelltes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) lag nach Sublimation als Reinsubstanz vor. Der durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) mit (Z)-Cycloocten erhältliche Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) stand im Arbeitskreis als Reinsubstanz zur Verfügung.^[212]

Ebenfalls waren die gemäss der Literaturvorschrift^[138] durch Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) mit Triethylsilan bzw. Triphenylsilan dargestellten Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44a**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44b**) im Arbeitskreis verfügbar.

Für die in präparativem Maßstab durchgeführten Belichtungen wurde eine leicht modifizierte^[334] Tauchlampen-Apparatur (Solidex Glas, $\lambda > 280$ nm) mit einer Quecksilberdampflampe (HPK 125 W, Philips) verwendet.

IR-Spektrometer. Für die Aufnahme von IR-Spektren wurden folgende FT-IR-Spektrometer verwendet: Perkin Elmer 1600 (spektrale Auflösung 2 cm^{-1} ; Software : IRDM) und Bruker IFS 66 (spektrale Auflösung 0.5 cm^{-1} , Software : Opus). Die Küvetten waren mit CaF_2 -Fenstern (Dr. Karl Korth, Monokristalle-Kristalloptik oHG, $22 \times 38.5 \times 4$ mm) bestückt.

UV-vis-Spektrometer: Für die Aufnahme der UV-vis-Spektren wurde das Gerät Shimadzu UV-2102 (Software: UV 2102PC) verwendet. Die Messungen erfolgten in Quarzküvetten (QS) der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1 cm oder 1 mm.

NMR-Spektrometer : Für die Messung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden folgende Geräte eingesetzt: Bruker Avance ARX 250, Bruker Avance DRX 400 und Bruker Avance DRX 500 (Software : XWIN NMR). Als Lösungsmittel wurden verwendet: Chloroform- d_1 (Merck, 99.8%), Cyclohexan- d_{12} (Deutero GmbH, 99.5%) und Toluol- d_8 (Deutero GmbH, 99.5%). Die Proben wurden standardmäßig vor der Messung durch drei Gefrier/Auftauzyklen entgast und in abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen vermessen.

Massenspektren : Für die Messungen wurden folgende Spektrometer verwendet: Finnigan MAT 8200 und Finnigan MAT 8400 (Software: Masslib).

5.2 Darstellung der ^{13}C CO markierten Komplexe

Für die Umsetzungen mit ^{13}C CO wurde eine speziell für diesen Zweck im Arbeitskreis entwickelte Apparatur^[212] eingesetzt (Abbildung 69). Diese Apparatur wurde standardmäßig mit 100 mL Lösung befüllt, so dass ein Gasraum von 80 mL zur Verfügung stand.

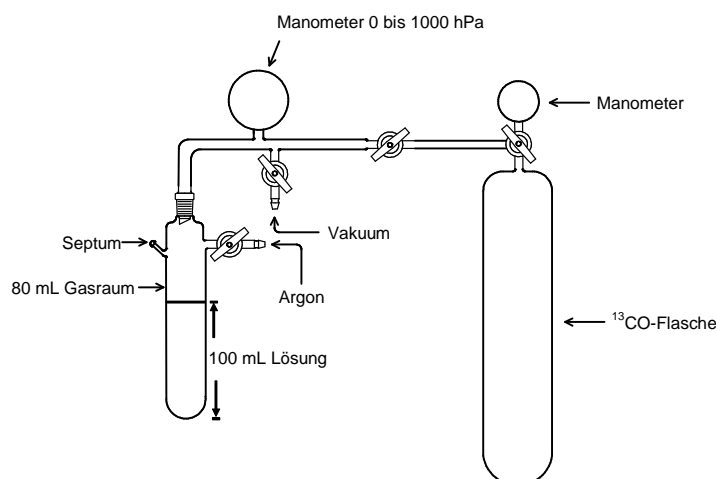


Abbildung 69: Apparatur zur Umsetzung mit ^{13}C CO

Durch ein Septum (Abbildung 69) können zusätzliche flüssige Substanzen mit einer Spritze zugefügt werden.

5.2.1 Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1-I**)

In die in Abbildung 69 gezeigte Apparatur wurde unter Argonatmosphäre 100 mL *n*-Pentan eingefüllt, das zuvor durch drei Einfrier-/Auftauzyklen entgast worden war. Nach dem Abkühlen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{zco})$ (**7**) (109 mg = 0.39 mmol) zugefügt, die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren und die Apparatur evakuiert (0.1 Pa). Dann wurde ^{13}C CO in den Gasraum (80 mL) eingelassen (1000 hPa, ca. 3.2 mmol), die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und der Reaktionsverlauf durch Aufnahme von IR-Spektren kontrolliert.

Nachfolgend wurden nach dieser Prozedur und unter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen vier weitere Ansätze mit **7** [(80 mg = 0.29 mmol), (140 mg = 0.51 mmol), (100 mg = 0.36 mmol), (120 mg = 0.44 mmol)] durchgeführt, so dass insgesamt 549 mg (1.99 mmol) an

Komplex **7** umgesetzt wurden. Nach der Vereinigung der fünf Ansätze wurde im Vakuum (0.1 Pa) bei -60°C das Lösungsmittel abdestilliert und als Rückstand 340 mg gelb-braunes Öl zurückbehalten. Dieser wurde in 1.2 mL *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C kaltgestellt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde bei dieser Temperatur durch inverse Filtration isoliert, mit wenig kaltem *n*-Pentan gewaschen und bei -60°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 280 mg **1-I** (1.44 mmol, 72.4 %).

IR (Cyclohexan) (siehe Abbildung 17B): 2045.3 cm^{-1} , 1986.0 cm^{-1} , 1944.5 cm^{-1} (**1-Iba**)
 2041.3 cm^{-1} , 1978.6 cm^{-1} , 1955.1 cm^{-1} (**1-Iap**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 40.5 ppm ($=\text{CH}_2$), 85.2 ppm ($-\text{CH}=$), 211.5 ppm (CO)

MS : $4.7 \pm 3.2\%$ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$
 : $91.5 \pm 3.2\%$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$
 : $3.8 \pm 3.2\%$ $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$

Für die in Abschnitt 3.1.3.3 beschriebene Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1-I**) wurde in Anlehnung an die vorstehende Arbeitsvorschrift $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{zco})$ (**7**) mit ^{13}CO in Methylcyclohexan umgesetzt. Die so erzeugte Lösung von **1-I** wurde anschließend in das Vorratsgefäß für die Blitzlichtphotolyseversuche überführt und soweit mit CO-gesättigtem Methylcyclohexan verdünnt, dass 360 mL Lösung von **1-I** (1.5 mM) für die Versuche zur Verfügung standen.

5.2.2 Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7-I**)

In die in Abbildung 69 gezeigte Apparatur wurde unter Argonatmosphäre 100 mL *n*-Pentan eingefüllt, das zuvor durch drei Einfrier-/Auftauzyklen entgast worden war. Nachfolgend wurde bei -70°C der Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) (2.7 g = 9.78 mmol) unter Rühren in der Kälte gelöst. Die gelbliche Lösung wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren, die Apparatur evakuiert (0.1 Pa) und ^{13}CO in den Gasraum (80 mL) eingelassen (1000 hPa, ca. 3.2 mmol), das somit im Überschuss vorhanden war. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 15 min auf Raumtemperatur gebracht und der Reaktionsverlauf durch Aufnahme von IR-Spektren kontrolliert, bis nach 1h 20 min keine nennenswerten spektralen Veränderungen erkennbar waren. In der Reaktionslösung IR-spektroskopisch erkennbares $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) und $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1-I**) wurden nach Abziehen des Lö-

sungsmittels im Vakuum (0.1 Pa) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus dem Rückstand heraussublimiert. Bei dem danach verbleibenden Rückstand handelt es sich nach Aussage des Massen- bzw. IR-Spektrums um eine Mischung aus $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) und $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7-I**).

IR (*n*-Pentan) (siehe Tabelle 5) :

:2003.6 (st) und 1948.8 cm^{-1} (st) (**7**)

:1996.3 (st) und 1912.4 cm^{-1} (st) (**7-I'**); 1981.0 (st) und 1925.9 cm^{-1} (st) (**7-I''**)

MS : $62 \pm 3\%$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**)

: $32 \pm 3\%$ $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7-I**)

: $6 \pm 3\%$ $\text{Fe}(^{13}\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7-2**).

5.2.3 $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma,\eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37-I** / **38-I**)

5.2.3.1 Nachweis von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) als Zwischenstufe

In die in Abbildung 69 gezeigte Apparatur wurden unter Argonatmosphäre *n*-Hexan (100 mL) und Acrylsäuremethylester (452 μL , 430 mg = 5.00 mmol) vorgelegt. Die Lösung wurde durch 3 Einfrier-/Auftauzyklen entgast, wobei beim letzten Auftauen nur bis zu einer Temperatur von -60°C erwärmt wurde. Bei dieser Temperatur wurde unter Argonatmosphäre $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) (130 mg = 0.47 mmol) zugefügt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Nach 105 min waren die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **7** zugunsten der Absorptionen von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$ (**39**) verschwunden (Abbildung 46). Nun wurde die Reaktionslösung eingefroren, nach Evakuieren mit ^{13}CO begast (80 mL, 1000 hPa; 3.2 mmol) und unter Rühren erneut auf Raumtemperatur gebracht. Nach Aussage des IR-Spektrums (Abbildung 47A) hatte sich ein Gemisch von *exo*- und *endo*- $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma,\eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (**37-I** / **38-I**) gebildet.

5.2.3.2 Trennung und Isolierung von *exo*- und *endo*-Fe(CO)₂(¹³CO)[σ,η³-(bd-asm)] (**37-I** / **38-I**)

In einem zweiten, präparativ aufgearbeiteten Ansatz wurde eine größere Menge **7** (690 mg, 2.5 mmol) auf die gleiche Weise zunächst mit Acrylsäuremethylester (420 µL, 400 mg, 4.65 mmol) und anschließend mit ¹³CO (80 mL, 1000 hPa, 3.2 mmol) umgesetzt. Nach 15 h wurde der leicht trübe Reaktionsansatz invers filtriert und vom klaren Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum (0.1 Pa) bei Raumtemperatur abdestilliert.

Der zurückbleibende ölige Rückstand wurde in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Nach Kühlen auf –40°C kaltgestellt schieden sich gelb-braune Kristalle ab, die bei dieser Temperatur durch inverse Filtration isoliert wurden. Die erhaltene Mutterlauge (I) wurde zur weiteren Aufarbeitung aufbewahrt. Die Kristalle wurden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und erneut aus *n*-Hexan umkristallisiert. Aus 1.3 mL *n*-Hexan schied sich bei –78°C *exo*-Fe(CO)₂(¹³CO)[σ,η³-(bd-asm)] (**37-I**) in Form gelber Kristalle ab, die bei dieser Temperatur durch inverse Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 110 mg (0.39 mmol, 15.6 %). Die Identifizierung beruht auf dem ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 8).

IR (*n*-Hexan) (siehe Tabelle 9 und Abbildung 48):

: 2060.9 (st), 2011.9 (st) und 1957.0 cm⁻¹ (st) (**37-Iax**)

: 2057.8 (st), 2001.8 (st) und 1969.2 cm⁻¹ (st) (**37-Ieq**)

: 2055.4 (st), 1998.6 (st) und 1976.3 cm⁻¹ (st) (**37-Ieq'**)

MS : 2 % Fe(CO)₃[σ,η³-(bd-asm)]

: 93 % Fe(CO)₂(¹³CO)[σ,η³-(bd-asm)]

: 4 % Fe(CO)(¹³CO)₂[σ,η³-(bd-asm)]

: 1 % Fe(¹³CO)₃[σ,η³-(bd-asm)]

Bei der Säulenchromatographie (Kieselgel 0.2-0.063mm, Ø = 2.5 cm, Länge = 40 cm) der Mutterlauge I wurde zunächst mit *n*-Pentan ein Gemisch von Fe(CO)₃(η⁴-1,3-bd) (**1**) und Fe(CO)₂(¹³CO)(η⁴-1,3-bd) (**1-I**) und anschließend mit Toluol das Produkt *endo*-Fe(CO)₂(¹³CO)[σ,η³-(bd-asm)] (**38-I**) eluiert. Letzteres wurde nach Abziehen des Toluols zweimal aus 1.1 mL *n*-Hexan umkristallisiert. Die bei –78°C ausgefallenen gelben Kristalle von **38-I** wurden bei dieser Temperatur durch inverse Filtration isoliert im Vakuum getrocknet. Ausbeute 120 mg (0.43 mmol, 17.2 %). Die Identifizierung beruht auf dem ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 8).

IR (*n*-Hexan) (siehe Tabelle 10 und Abbildung 49):

: 2055.6 (st), 2004.6 (st) und 1957.4 cm⁻¹ (st) (**38-1ax**)

: 2054.2 (st), 1998.6 (st) und 1969.2 cm⁻¹ (st) (**38-1eq**)

: 2051.9 (st), 1996.3 (st) und 1964.4 cm⁻¹ (st) (**38-1eq'**)

MS : 4 % Fe(CO)₃[σ,η³-(bd-asm)]

: 89 % Fe(CO)₂(¹³CO)[σ,η³-(bd-asm)]

: 7 % Fe(CO)(¹³CO)₂[σ,η³-(bd-asm)]

5.3 Röntgenstrukturanalyse von Fe(CO)₃(η³-*anti*-butenyl)(SiPh₃) (**44a**)

Eine Probe von Fe(CO)₃(η³-*anti*-butenyl)(SiPh₃) (**44a**) wurde aus *n*-Pentan bei -40°C umkristallisiert. Von diesen farblosen Kristallen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Dr. C. W. Lehmann, MPI für Kohlenforschung). Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Atomabstände [Å] und Bindungswinkel in der Struktur von Fe(CO)₃(η³-*anti*-butenyl)(SiPh₃) (**44a**) (vgl. Abbildung 55).

Fe(1) – Si(1)	2.423(1)	Fe(1) - C(1)	1.775(4)
Fe(1) - C(2)	1.777(3)	Fe(1) - C(3)	1.817(3)
Fe(1) - C(4)	2.161(3)	Fe(1) - C(5)	2.059(3)
Fe(1) - C(6)	2.174(3)	Si(1) - C(11)	1.897(3)
Si(1) - C(21)	1.891(3)	Si(1) - C(31)	1.894(3)
O(1) - C(1)	1.151(5)	O(2) - C(2)	1.154(4)
O(3) - C(3)	1.147(4)	C(4) - C(5)	1.397(5)
C(5) - C(6)	1.407(5)	C(6) - C(7)	1.511(5)
C(11) - C(12)	1.402(4)	C(11) - C(16)	1.399(4)
C(12) - C(13)	1.391(5)	C(13) - C(14)	1.378(5)
C(14) - C(15)	1.387(5)	C(15) - C(16)	1.390(5)
C(21) - C(22)	1.397(5)	C(21) - C(26)	1.403(4)
C(22) - C(23)	1.392(5)	C(23) - C(24)	1.376(5)
C(24) - C(25)	1.386(5)	C(25) - C(26)	1.385(5)
C(31) - C(32)	1.398(4)	C(31) - C(36)	1.404(4)
C(32) - C(33)	1.388(5)	C(33) - C(34)	1.387(5)
C(34) - C(35)	1.375(5)	C(35) - C(36)	1.383(5)

Tabelle 12 (Fortsetzung).

C(6) - Fe(1) – C(5)	38.7(1)	C(6) - Fe(1) - C(4)	68.9(1)
C(6) - Fe(1) – C(3)	91.8(1)	C(6) - Fe(1) - C(2)	164.9(1)
C(6) - Fe(1) – C(1)	88.2(1)	C(6) - Fe(1) - Si(1)	97.7(1)
C(5) - Fe(1) – C(4)	38.6(1)	C(5) - Fe(1) - C(3)	109.5(1)
C(5) - Fe(1) – C(2)	126.4(1)	C(5) - Fe(1) - C(1)	120.5(1)
C(5) - Fe(1) - Si(1)	81.7(1)	C(4) - Fe(1) - C(3)	89.5(1)
C(4) - Fe(1) – C(2)	96.8(1)	C(4) - Fe(1) - C(1)	157.0(1)
C(4) - Fe(1) - Si(1)	99.5(1)	C(3) - Fe(1) - C(2)	92.8(1)
C(3) - Fe(1) – C(1)	92.1(1)	C(3) - Fe(1) - Si(1)	168.8(1)
C(2) - Fe(1) – C(1)	106.0(1)	C(2) - Fe(1) - Si(1)	79.6(1)
C(1) - Fe(1) - Si(1)	82.2(1)	C(31) - Si(1) - C(21)	108.8(1)
C(31) - Si(1) - C(11)	104.9(1)	C(31) - Si(1) - Fe(1)	113.8(1)
C(21) - Si(1) - C(11)	106.5(1)	C(21) - Si(1) - Fe(1)	108.6(1)
C(11) - Si(1) - Fe(1)	113.9(1)	O(1) - C(1) - Fe(1)	176.1(3)
O(2) - C(2) - Fe(1)	176.9(3)	O(3) - C(3) - Fe(1)	173.4(3)
C(5) - C(4) - Fe(1)	66.7(2)	C(6) - C(5) - C(4)	121.9(3)
C(6) - C(5) - Fe(1)	75.1(2)	C(4) - C(5) - Fe(1)	74.7(2)
C(7) - C(6) – C(5)	124.2(3)	C(7) - C(6) - Fe(1)	114.6(2)
C(5) - C(6) - Fe(1)	66.2(2)	C(16) - C(11) - C(12)	116.4(3)
C(16) - C(11) - Si(1)	119.1(2)	C(12) - C(11) - Si(1)	124.5(2)
C(13) - C(12) - C(11)	121.7(3)	C(14) - C(13) - C(12)	120.5(3)
C(15) - C(14) - C(13)	119.4(3)	C(16) - C(15) - C(14)	119.9(3)
C(15) - C(16) - C(11)	122.1(3)	C(26) - C(21) - C(22)	116.8(3)
C(26) - C(21) - Si(1)	123.1(2)	C(22) - C(21) - Si(1)	119.9(2)
C(23) - C(22) - C(21)	121.9(3)	C(24) - C(23) - C(22)	119.7(3)
C(25) - C(24) - C(23)	119.9(3)	C(26) - C(25) - C(24)	120.1(3)
C(25) - C(26) - C(21)	121.5(3)	C(36) - C(31) - C(32)	116.8(3)
C(36) - C(31) - Si(1)	121.4(2)	C(32) - C(31) - Si(1)	121.5(2)
C(33) - C(32) - C(31)	121.7(3)	C(34) - C(33) - C(32)	120.1(3)
C(35) - C(34) - C(33)	119.2(3)	C(36) - C(35) - C(34)	120.9(3)
C(35) - C(36) - C(31)	121.3(3)		

5.4 Dunkelreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) mit Triethylsilan und CO

Einer durch drei Einfrier-/Auftauzyklen entgasten Lösung von Triethylsilan (0.1 ml, 73 mg = 0.6 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) wurde unter Argonatmosphäre mit $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})$ (**7**) (5 mg = 0.02 mmol) versetzt. Nach Einfrieren der Lösung und Abpumpen des Argons wurde Kohlenmonoxid eingelassen und auf Raumtemperatur erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels konventioneller FT-IR-Spektroskopie kontrolliert. Nach 10 min waren die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **7** bei 2004.1 und 1949.5 cm^{-1} weitgehend verschwunden. Neben dem intensiven Dreibandmuster des Produkts $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$ (**44b**) (2038.4, 1981.6 und 1961.4 cm^{-1}) waren auch schwache Absorptionen zu beobachten, die auf Spuren von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) hindeuteten.

5.5 Blitzlichtphotolyseversuche mit schneller IR-Detektion

5.5.1 Apparatives

Die schon in Abschnitt 1.4 kurz skizzierte Meßanordnung (Abbildung 2) wird nachfolgend detailliert beschrieben (Abbildung 70).

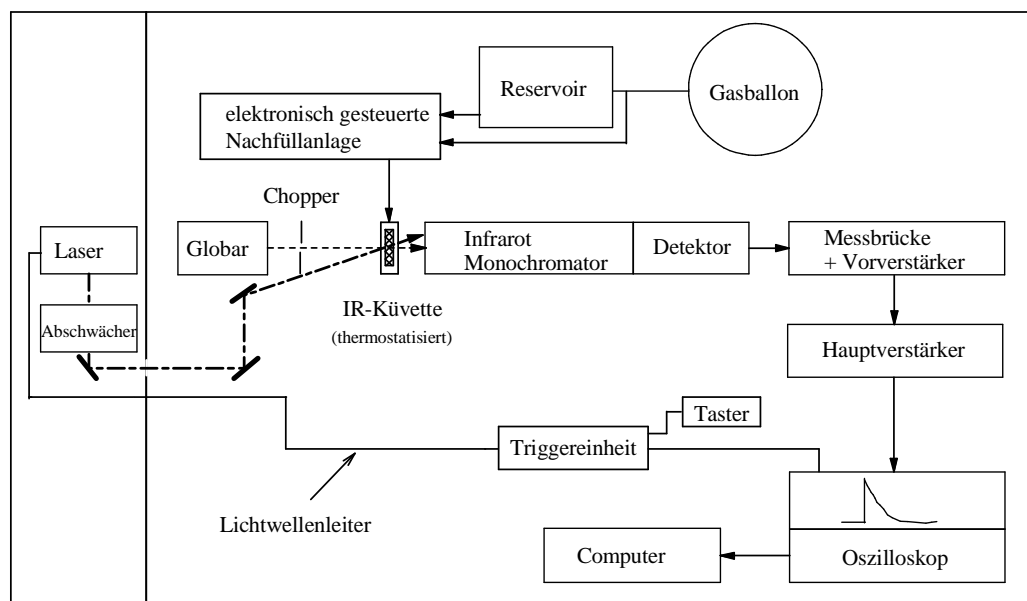


Abbildung 70: Meßanordnung für Blitzlichtphotolyseversuche mit schneller, zeitaufgelöster Infrarotdetektion.

Die IR-Zelle ist mit CaF_2 -Fenstern (Dr. Karl Korth, Monokristalle-Kristalloptik oHG, $22 \times 38.5 \times 4$ mm) ausgestattet und hat eine Schichtdicke von $d = 1$ mm. Sie wird vor jedem Photolyseblitz mit frischer Probelösung aus einem Vorratsgefäß gefüllt. Damit ist sichergestellt, daß zuvor gebildete Photoprodukte nicht erneut belichtet werden. Das Befüllen geschieht über eine elektronisch gesteuerte Nachfüllanlage, die mit dem Vorratsgefäß und der IR-Zelle durch Polyethylenschläuche (Reichert Chemietechnik, 2×3 mm) verbunden ist. Diese sind frei von Weichmachern, die eventuell zu störenden Reaktionen führen könnten. Der Füllvorgang wird durch zwei Lichtschranken kontrolliert, die oben und unten direkt in den Zuleitungen der IR-Zelle angebracht sind und eine Veränderung in der Transparenz der Schläuche detektieren. Diese Lichtschranken geben ihr Signal an die elektronisch gesteuerte Nachfüllanlage weiter, und bei voller Küvette wird die Zufuhr der Vorratslösung durch das Schließen des Magnetventils gestoppt. Nach erfolgter Photolyse wird die Küvette durch den leichten Überdruck aus dem Ballon vollständig entleert und anschließend wieder neu befüllt. Der Inhalt des Reservoirs (360 bis 400 mL) reicht aus für etwas mehr als 400 Einzelversuche.

Generell werden die Probelösungen im Vorratsgefäß unter Argonatmosphäre angesetzt. Anschließend wird zur Entfernung von eventuell noch vorhandenen Spuren Wasser etwa 10 % des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen, bevor die Lösung je nach geplanter Gasatmosphäre entweder mit Kohlenmonoxid (Messer-Griesheim; 99.997 %) oder mit Argon (Messer-Griesheim; 99.9999%) gesättigt und der am Vorratsgefäß angeschlossene Ballon mit dem gleichen Gas gefüllt wird.

Die IR-Küvette und die Vorratslösung werden entweder bei Raumtemperatur belassen oder auf 25°C thermostatisiert, sofern nicht bei thermisch empfindlichen Substanzen eine Kühlung ratsam ist. Eine Kühlung der Küvette auf <10 °C verbietet sich jedoch, weil sich sonst Luftfeuchtigkeit auf den Fenstern niederschlagen würde.

Für die Anregung wird ein mit XeCl befüllter Excimer-Laser (Lambda Physics EMG 200) verwendet, der bei 308 nm emittiert. Er arbeitet im Pulsbetrieb, d.h. jeder Laserblitz kann einzeln ausgelöst werden. Die Halbwertsbreite des ausgesandten Pulses beträgt ca. 20 ns, wie mittels einer schnellen UV-Diode (Hamamatsu, Pindiode S1722-02, 190-1000 nm) und einem Oszilloskop (Tektronix, TDS 210, 60 MHz) ermittelt wurde. Die Ausgangsleistung des Lasers von ca. 300 mJ pro Puls wird durch einen variablen, dielektrischen Abschwächer (LO Laseroptik GmbH, Suprasil für 308 nm, 35×60×2 mm) auf 25 bis 35 mJ reduziert, ein Wert der vor Beginn einer jeden Messreihe mit dem pyroelektrischen Energiemessgerät für Laserpulse GENTEC PRJ-M (R. Braumann GmbH, Messkopf ED-200; 0.5mJ-4J) unmittelbar vor der IR-Zelle gemessen wird. Wie in Abbildung 70 angedeutet, wird der Laser in einem von der Meßanordnung getrennten Raum betrieben. Dies ist notwendig, damit die vom Laser ausgehenden elektromagnetischen Störungen nicht die Messungen verfälschen. Der durch eine Wandöffnung in den Messraum eintretende Laserstrahl wird durch ein Spiegelsystem auf die IR-Zelle gerichtet und auf diese mit einer Zylinderlinse als 0.2 cm breiter Balken abgebildet.

Die IR-Zelle befindet sich unmittelbar vor einem Spex Doppelmonochromator (zwei Gitter mit je 150 Linien pro mm und einem für eine Wellenlänge von 4 µm ausgelegten Blazewinkel, Spaltbreite 1.25 mm), der das kontinuierliche IR-Messlicht spektral zerlegt. Als IR-Lichtquelle dient ein von der Firma Perkin-Elmer bezogener Globar (Typ-Nr. 0137-0032; Ø = 0.44 cm, Länge = 5.8 cm). Der Vorschub des Monochromators auf die jeweils gewünschte Wellenzahl $\tilde{\nu}$ erfolgt mit Hilfe einer Schrittmotorsteuerung (Physic-Instruments C-500) über einen mit dem üblichen und schnellen IEEE-Bussystem ausgestatteten PC (Acorn A5000, RISC OS 3) mittels einer in der Programmiersprache BASIC selbstgeschriebenen Software.

Das von der IR-Zelle durchgelassene IR-Messlicht trifft nach Passieren des Monochromators auf einen photoleitenden HgCdTe-Detektor (HCT-6-7, Infrared Associates Inc.; $D_{\max}^* = 6 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ bei $6 \mu\text{m}$ und 77K) und bewirkt dort eine der Lichtintensität entsprechende Widerstandsänderung. Diese wird in einer elektrischen Schaltung nach Art der Wheatstone'schen Brücke in ein Spannungssignal umgewandelt, das zunächst mit einem Vorverstärker (Polytec PPA-15 DC) 140fach und anschließend mit einem Hauptverstärker (Tektronix AM 502) 100fach verstärkt wird, insgesamt also um den Faktor 14000.

Das verstärkte Spannungssignal wird mit dem Digitalspeicheroszilloskop Gould DSO 4072/104 (100 MHz Bandbreite, 400Ms/sec; Gould Electronics GmbH) gemessen und dort mit einer Auflösung von 8 Bit digitalisiert und gespeichert. Dieses Gerät vermag eine Serie von 2000 solcher Datenpunkte darzustellen, die sich gleichmäßig auf eine in Stufen vorwählbare Gesamtmesszeit verteilen. Der bei den Messungen notwendige hohe Verstärkungsfaktor von 14000 bringt es mit sich, dass die Messanlage relativ empfindlich gegen elektromagnetische Störungen ist. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurden der Detektor, die Verstärker und das Oszilloskop auf ein gemeinsames Bezugspotential (Erdung) gelegt. Alle Stromversorgungen wurden durch einen Netzfilter vor hochfrequenten, elektrischen Störungen geschützt. Ebenso wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit eine neu konzipierte Detektorhalterung eingesetzt.

Vor jeder Blitzlichtphotolyse wird zunächst eine Messung des $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Wertes bei der jeweiligen, am Monochromator eingestellten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ vorgenommen. Dazu wird eine mit 50 Hz rotierende Segmentscheibe (Chopper) mit einem kleinen Elektromotor in den Strahlengang hineingefahren. Auf dem Oszilloskop erscheint ein Rechtecksignal, dessen Höhe als $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Wert notiert wird. Aus meßtechnischen Gründen wird hier mit einer Gesamtverstärkung von nur 700 gearbeitet (140fach am Vorverstärker, 5fach am Hauptverstärker), so dass die abgelesene Signalhöhe nach Multiplikation mit dem Faktor 20 den zu bestimmenden $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Wert ergibt, wie er für die Umrechnung von $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ nach $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ gemäß Gl. (13) benötigt wird.

Nach der Messung des $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Wertes wird der Chopper wieder aus dem Strahlengang hinausgefahren. Dann wird der Photolyseblitz ausgelöst und die Datenaufnahme durch das Digitalspeicheroszilloskop gestartet. Dies geschieht mit Hilfe der Triggereinheit, die auf Tastendruck einen optischen Impuls erzeugt, der durch ein ca. 20 m langes Glasfaserkabel zum Lasernetzteil geleitet und dort (nach Umwandlung in einen elektrischen Impuls) den Laserpuls auslöst. Ein gleichzeitig in der Triggereinheit generierter elektrischer Impuls gelangt zum Digitalspeicheroszilloskop und sorgt dort für den Beginn der Aufnahme der $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ -

Messdaten. Das Oszilloskop ist routinemäßig so eingestellt, dass dieser Zeitpunkt bei 10 % der gewählten Gesamtmesszeit liegt (Messpunkt 200). Die bis dahin im Hintergrund kontinuierlich erfolgte Speicherung stellt die Vorgeschichte des Ereignisses dar, die auf dem Oszilloskop als Pretrigger erscheint und als Basislinie für die $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ -Messdaten dient.

Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses werden jeweils drei $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven schon im Digitalspeicheroszilloskop gemittelt. Diese gemittelten Kurven werden zur endgültigen Speicherung der gesamten Messreihe auf einen mit dem IEEE-Bussystem ausgestatteten Atari-1040ST übertragen und in einzelnen Datenfiles abgelegt. Dort finden sich die gesamten Informationen über die für die Messungen ausgewählten Wellenzahlen sowie die Einstellungen des Oszilloskops (Messzeiten, Spannungsbereiche), die $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Werte und die 2000 Messwerte in 8-Bit Datenform. Zur weiteren Verarbeitung und Auswertung wird der gesamte Datenbestand mit dem frei erhältlichen Kermit-Terminalprogramm auf das VAX/VMS Computersystem (DEC Vaxstation 3100, OpenVMS / VAX 6.1) übertragen.

5.5.2 Datenverarbeitung und Auswertung

Die für diesen Zweck verwendeten und nachfolgend als VAXTRANS, CUTOOUT, CSTRANS, TSELECT, TSTRANS und DREIDASC bezeichneten Programme wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit in der Programmiersprache FORTRAN geschrieben.

Die nach der Übertragung von dem ATARI-Computer auf dem VAX/VMS-Computersystem vorhandenen etwa 140 Datenfiles aus einem Versuch werden zunächst mittels des VAXTRANS-Programmes zu einem großen Datenfile zusammengefasst. Mit Hilfe des CUTOOUT-Programmes lassen sich die $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven (einschließlich des Pretriggers) auf einem HP7550A Plotter (Hewlett-Packard) ausgeben. Das CSTRANS-Programm dient dazu, nicht nur die $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven sondern auch die gemäß Gl. (13) berechneten $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven in ASCII-Datenform abzuspeichern, bevor sie für die grafische Präsentation mit der TECHPLOT-Software^[255] weiterverarbeitet werden.

Mit Hilfe des TSELECT-Programms lassen sich aus der Gesamtheit der abgespeicherten $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven die Daten für ausgewählte Zeitpunkte t entnehmen, zu $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ -Differenzspektren zusammenstellen und diese für die Ausgabe auf dem HP7550A Plotter vorbereiten. Nach Überführung in die ASCII-Datenform mit Hilfe des TSTRANS-Programms können die Spektren mit Hilfe der TECHPLOT-Software^[255] grafisch dargestellt werden.

Das Programm DREIDASC erlaubt es, eine Serie von $\Delta A_{\nu}(t)$ -Differenzspektren für mehrere Zeitpunkte t zu berechnen und in einem ASCII-Datenfile abzuspeichern, der dann mit Hilfe der TECHPLOT-Software^[255] zu einer dreidimensionalen Darstellung verarbeitet werden kann. Der Informationsgewinn durch eine solche Darstellung ist aber wegen der Streuung der einzelnen Messpunkte nicht sehr groß, weshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine solche Präsentation der Spektren verzichtet wurde.

Zu den Reaktionen der in der vorliegenden Arbeit durch Blitzlichtphotolyse erzeugten Transienten gehören Umlagerungen, unimolekulare Zerfälle oder das Abfangen durch ein in großem Überschuss angebotenes Reagenz. Dies sind Prozesse, deren Kinetik einem Geschwindigkeitsgesetz (pseudo) 1. Ordnung folgt, erkennbar an einem exponentiellen Abfall der Transientensignale und einem entsprechenden Aufbau der Produktabsorptionen.

Zur Bestimmung der Lebensdauer (τ) bzw. der Geschwindigkeitskonstanten ($k = 1/\tau$)^[221] werden die $\Delta A_{\nu}(t)$ -Kurven durch eine Exponentialfunktion gemäß Gl. (30) approximiert.

$$\Delta A_{\nu}(x) = a \cdot \exp[-(x-x_0)/\tau] + b \quad (30)$$

Die unabhängige Variable x entspricht den 2000 Messpunkten und wird in der gleichen Zeiteinheit wie die zu bestimmende Lebensdauer τ angegeben (z. B. μs oder ms). Durchgeführt wird die Approximierung in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Programms KINETIKFIT, das mit Unterstützung durch Dr. B. Weimann (MPI für Kohlenforschung) unter Verwendung der Routine „genanp“ aus der Mathcad-Software^[335] erstellt worden ist.^[336] Ausgehend von Näherungswerten für die Fitparameter a , x_0 , τ und b werden diese iterativ solange verändert, bis die bestmögliche Anpassung der Fitkurve an die experimentellen Daten erreicht ist. Der Anfangspunkt der Anpassung wird an Hand einer expandierten Darstellung der $\Delta A_{\nu}(t)$ -Daten (routinemäßig von Punkt 180 bis 430) so ausgewählt, dass der apparativ bedingte steile Anstieg bzw. Abfall unmittelbar nach dem Photolyseblitz unberücksichtigt bleibt.^[337]

Zur Illustration wird in Abbildung 71 die Approximierung von zwei $\Delta A(t)$ -Kurven gezeigt, die der Abbildung 7B entnommen sind. Die Gesamtmesszeit beträgt 40 ms, und die Anpassung beginnt jeweils bei dem Punkt 208 ($x = 4.16 \text{ ms}$, $t = 0.16 \text{ ms}$).

Die Kurve bei 1944 cm^{-1} (Abbildung 71A) gibt das Abklingen des durch Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})$ (**1**) erzeugten Transienten $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-}1,3\text{-bd})$ (**4**) wie-

der, während die Kurve bei 1978 cm^{-1} (Abbildung 71B) den gleichzeitigen Wiederaufbau (Rückgang des Ausbleichens) von **1** infolge der Umlagerung **4** \rightarrow **1** darstellt.

Für die Lebensdauer von **4** liefert die Anpassung der Abklingkurve bei 1944 cm^{-1} (Abbildung 71A) den (gerundeten) Wert $\tau = 5.98\text{ ms}$, dessen Kehrwert die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist ($1/\tau = k = 167\text{ s}^{-1}$).^[221] Nahezu der gleiche Wert ($\tau = 5.79\text{ ms}$ bzw. $k = 1/\tau = 173\text{ s}^{-1}$) wird für den Rückgang des Ausbleichens von **1** aus der Kurve bei 1978 cm^{-1} ermittelt (Abbildung 71B). In beiden Fällen verteilen sich die Datenpunkte dem Anschein nach ziemlich gleichmäßig um die mit größerer Strichstärke eingezeichnete exponentielle Fit-Kurve und bekräftigen damit, dass die Reaktion tatsächlich einer Kinetik 1. Ordnung folgt.

Die Datenpunkte sind der Übersichtlichkeit halber ohne die in den Abbildungen sonst üblichen Verbindungslinien dargestellt. Dadurch wird in Abbildung 71A eine schichtenförmige Anordnung der Punkte mit einem ΔA -Abstand von etwa 0.00045 gut erkennbar. Diese hat ihre Ursache in der (mit 8 Bit Auflösung durchgeführten) Digitalisierung der $\Delta U_{\tilde{\nu}}(t)$ -Messwerte, bei deren Aufnahme in dieser Messung der Spannungsbereich am Digitalspeicheroszilloskop auf 4.0 Volt eingestellt war. Die sich daraus ergebende Abstufung der Spannungswerte beträgt 15.7 mV , was (in Verbindung mit dem vor der Blitzlichtphotolyse gemessenen $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Wert von 15.0 Volt) bei der Umrechnung in $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ nach Gl. (13) zu der bereits genannten Abstufung von 0.00045 führt.

In Abbildung 71B hingegen ist dieser Effekt kaum wahrnehmbar. Bei dieser Messung war der Spannungsbereich am Digitalspeicheroszilloskop auf 0.8 Volt eingestellt. Dementsprechend wird die Spannungskurve mit einer Abstufung von 3.14 mV digitalisiert, was (in Verbindung mit dem vor der Blitzlichtphotolyse gemessenen $U_{\tilde{\nu}}^0$ -Wert von 8.2 Volt) bei der Umrechnung in $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ nach Gl. (13) zu einer Stufenhöhe von nur 0.00017 führt.

In einigen Fällen ließ das Aussehen der $\Delta A_{\tilde{\nu}}(t)$ -Kurven schon qualitativ erkennen, dass zwei kinetisch unabhängige Prozesse zu berücksichtigen waren. Dementsprechend war eine Approximierung durch zwei sich überlagernde Exponentialfunktionen gemäß Gl. (31) notwendig.

$$\Delta A_{\tilde{\nu}}(x) = a1 \cdot \exp[-(x-x_0)/\tau1] + a2 \cdot \exp[-(x-x_0)/\tau2] + b \quad (31)$$

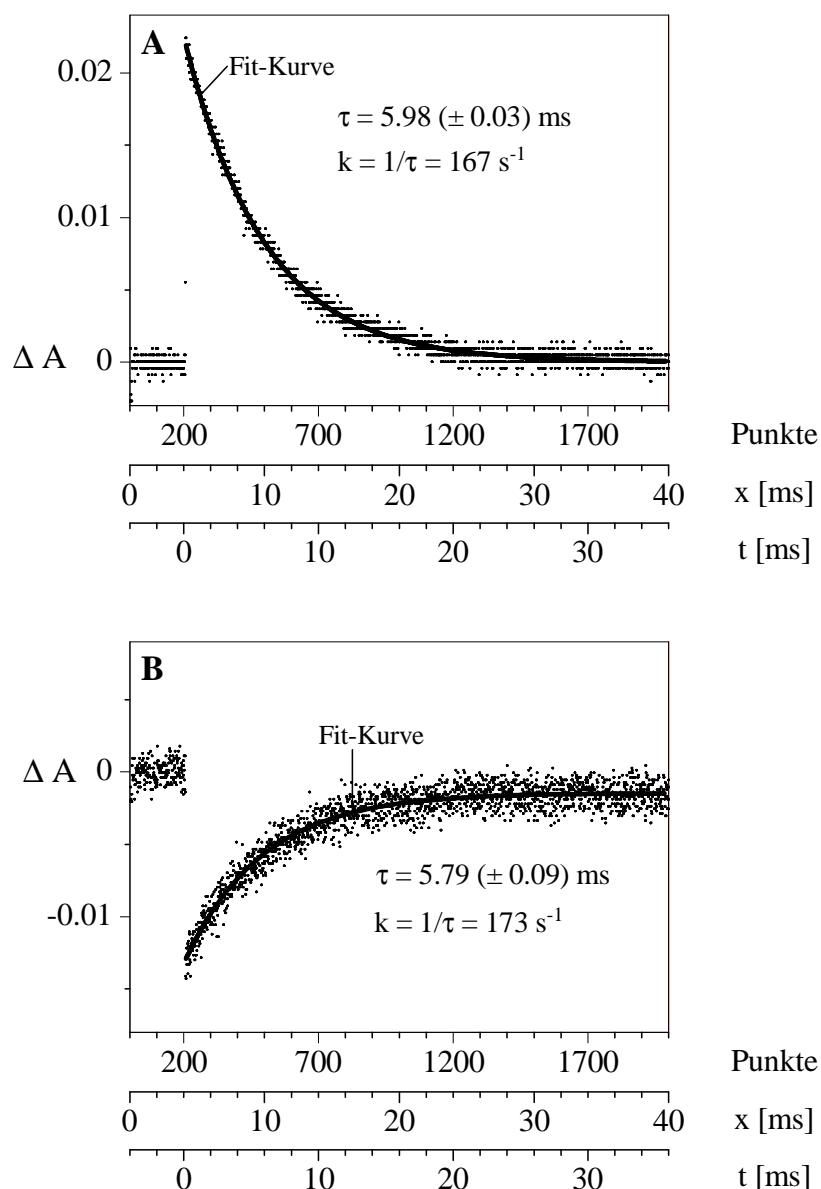


Abbildung 71: Auswertung von zwei $\Delta A(t)$ -Kurven aus der Blitzlichtphotolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})$ (**1**) in CO-gesättigter Cyclohexanlösung (Abbildung 7B), aufgenommen mit 40 ms Gesamtmesszeit (einschließlich Pretrigger).

(A) Abklingen der $\nu(\text{CO})$ -Absorption von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}s\text{-trans-}1,3\text{-bd})$ (**4**) bei 1944 cm^{-1} . Der Übersichtlichkeit halber fehlen die Verbindungslinien zwischen den Messpunkten, so dass die Fitkurve besser sichtbar ist. Die Anpassung beginnt mit dem Punkt 208, was einem x-Wert von 4.16 ms ($t = 0.16 \text{ ms}$) entspricht. Optimierte Parameter: $a = 0.27856$, $x_0 = -11.04738 \text{ ms}$, $\tau = 5.97625 (\pm 0.02708) \text{ ms}$ und $b = 0.00004$.

(B) Rückgang des Ausbleichens von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})$ (**1**) bei 1978 cm^{-1} . Auch hier beginnt die Anpassung mit dem Punkt 208 ($x = 4.16 \text{ ms}$ bzw. $t = 0.16 \text{ ms}$). Optimierte Parameter: $a = -0.81747$, $x_0 = -20.54383 \text{ ms}$, $\tau = 5.78933 (\pm 0.09008) \text{ ms}$ und $b = -0.00144$.

5.6 Bestimmung der Quantenausbeuten

5.6.1 Aktinometrie und Analytik

Die verwendete Apparatur (Abbildung 72) ist eine modifizierte Version der von *Schaffner*^[261] beschriebenen Meßanordnung. Die von der Lichtquelle (Hanovia 1000 W Hg-Xe Lampe) kommende Strahlung wird durch einen Gittermonochromator (Schoeffel Instruments GM 252) spektral zerlegt. Ein Teil wird durch einen Strahlteiler abgelenkt und dient als Referenz für die in die Probelösung eintretende Lichtintensität. Die nach Passieren der Referenz- bzw. Probeküvette jeweils noch vorhandene Intensität wird auf dem Weg über die Fluoreszenz des Farbstoffs Rhodamin B durch ein Photoelement kontinuierlich gemessen. Die Differenz wird durch elektronische Integration aufsummiert und in Form von (am Gerät ablesbaren) Zähleinheiten (ZE) angezeigt. Schwankungen der Lichtintensität sowie Änderungen in der Absorbanz der Probelösung während der Messdauer brauchen bei dieser Vorgehensweise nicht explizit berücksichtigt zu werden.

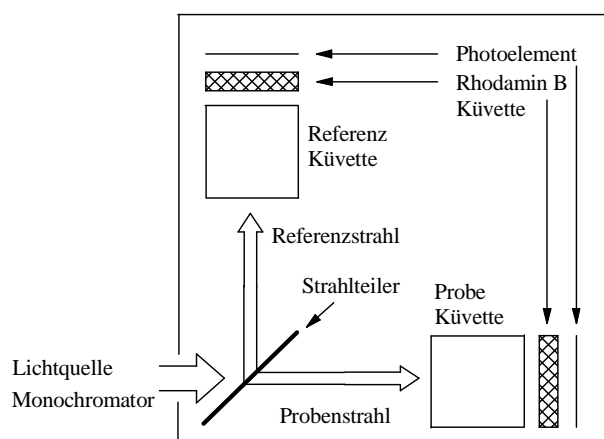


Abbildung 72: Schematische Darstellung der Meßanordnung

Die verwendeten Quarzküvetten besitzen eine Schichtdicke von 1 cm und werden mit 3.0 mL Probe- bzw. Referenzlösung befüllt. Die auf 20 °C thermostatisierte Probelösung wird durch magnetisches Rühren möglichst homogen gehalten.

Die Referenzlösung enthält das gleiche Lösungsmittel und die gleichen Zusätze wie die Probelösung, so dass die registrierten Zähleinheiten (ZE) der von der umzusetzenden Substanz (und ihren Produkten) absorbierten Lichtmenge proportional sind.

Die Kalibration erfolgt mittels chemischer Aktinometrie, und über die Beziehung

$$\int_0^t Q_{\text{abs}} dt = \frac{I_{\lambda} \cdot ZE}{V} \quad [\text{Einstein} \cdot \text{L}^{-1}]$$

erhält man mit dem (von der verwendeten Wellenlänge abhängigen) Proportionalitätsfaktor I_{λ} [Einstein pro ZE] die auf das Volumen der bestrahlten Probelösung bezogene absorbierte Lichtmenge. Zur Bestimmung von I_{λ} wurde in dieser Arbeit das auf *Hatchard* und *Parker*^[338] zurückgehende und für einen breiten Wellenlängenbereich (250-500 nm) geeignete Eisen(III)-oxalat-System in der von *Murov*^[339] ausführlich beschriebenen Weise eingesetzt.

Sämtliche Quantenausbeutebestimmungen wurden bei $\lambda = 313$ nm durchgeführt. Der für diese Wellenlänge ermittelte (und mehrfach überprüfte) Wert von I_{λ} variierte nur geringfügig zwischen $7.794 \cdot 10^{-11}$ und $8.380 \cdot 10^{-11}$ Einstein·pro ZE. Die Lichtabsorptionsrate lag in der Größenordnung von $1 \mu\text{Einstein} \cdot \text{min}^{-1}$.

Für jede Einzelmessung im Zuge einer Versuchsserie wurde eine frische Probe (3.0 mL) einer Stammlösung so lange belichtet, bis eine vorgegebene Anzahl von Zähleinheiten erreicht war, und dann mittels quantitativer FT-IR-Spektroskopie an Hand der Absorbanzen im CO-Streckschwingungsbereich analysiert. Die Schichtdicken der dazu verwendeten IR-Küvetten wurden nach der Interferenzmethode^[340] bestimmt. In der Tabelle 13 sind die zur Bestimmung der Konzentrationen benutzten IR-Extinktionskoeffizienten zusammengefasst. Auch die zur Berücksichtigung innerer Lichtfiltereffekte benötigten UV-Extinktionskoeffizienten sind dort zu finden.

Tabelle 13: Extinktionskoeffizienten von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a**) in Cyclohexanlösung.

	Extinktionskoeffizient [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	
	IR	UV
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2022.0 cm^{-1} [9920] ^{a)} 1999.0 cm^{-1} [13220] ^{a)}	313 nm [990]
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (2)	2082.6 cm^{-1} [2065] ^{a)}	313 nm [4580]
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (1)	2054.8 cm^{-1} [5460] ^{a)} 1988.5 cm^{-1} [8380] ^{a)} 1978.6 cm^{-1} [6510] ^{a)} 2054.6 cm^{-1} [7029] ^{b)} 1988.4 cm^{-1} [11610] ^{b)} 1978.4 cm^{-1} [8207] ^{b)}	313 nm [1470]
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (44a)	2041.9 cm^{-1} [9308] ^{b)} 1987.3 cm^{-1} [6280] ^{b)} 1969.2 cm^{-1} [9513] ^{b)}	313 nm [3505]

^{a)}Werte aufgenommen mit dem FT-IR-Gerät Perkin-Elmer 1600, Auflösung 2 cm^{-1} . ^{b)} Werte aufgenommen mit dem FT-IR-Gerät Bruker IFS66, Auflösung 0.5 cm^{-1} .

5.6.2 Photoreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,3-Butadien

Die für eine Serie von insgesamt 15 Einzelmessungen verwendete Stammlösung wurde wie folgt angesetzt: Zur Herstellung der 1,3-butadienhaltigen Lösung (130 mM) wurde 1,3-Butadien (2.9 mL = 1.8 g = 0.033 mol) bei -40°C in ein graduiertes Schlenkgefäß einkondensiert und mit entgastem Cyclohexan auf 250 mL aufgefüllt.

Von dieser Lösung wurden 100 mL entnommen und mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (27 μL = 39.3 mg = 0.2 mmol) versetzt. Für die Belichtungen wurde jeweils 3.0 mL dieser Lösung abgenommen und unter Argonatmosphäre in die Probenküvette gefüllt, während die Referenzküvette mit der 1,3-butadienhaltigen Lösung ohne Zusatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ befüllt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14 : Messwerte^{a)} aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (**A**) mit 1,3-Butadien (130 mM) bei 313 nm in Cyclohexan zu $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2 = B**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1 = C**).

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_A	\tilde{c}_B	\tilde{c}_C	$\Sigma \tilde{c}_i$
$c_A^0 = 2.007 \text{ mM}$					
1	0.1309	0.9156	0.0838	0.0215	1.0209
2	(0.2619)	(0.8395)	(0.1331)	(0.0521)	(1.0247)
3	(0.3928)	(0.7947)	(0.1686)	(0.0767)	(1.0399)
4	(0.5237)	(0.7463)	(0.1913)	(0.0951)	(1.0327)
5	(0.6547)	(0.6942)	(0.2150)	(0.1297)	(1.0389)
$c_A^0 = 1.987 \text{ mM}$					
6	0.7936	0.6606	0.2067	0.1507	1.0180
7	0.9259	0.6089	0.2019	0.1838	0.9946
8	1.0581	0.5952	0.2081	0.2043	1.0076
9	1.1904	0.5582	0.2119	0.2392	1.0093
10	1.3237	0.5321	0.2033	0.2595	0.9949
$c_A^0 = 1.986 \text{ mM}$					
11	1.4552	0.5026	0.2153	0.2897	1.0076
12	1.5875	0.4691	0.2038	0.3201	0.9930
13	1.8521	0.4273	0.1943	0.3598	0.9814
14	2.1167	0.3821	0.1880	0.4106	0.9807
15	2.6458	0.3126	0.1809	0.4922	0.9857

^{a)} Die zur Vereinfachung eingeführte Normierung der gemessenen Konzentrationen c_i und der absorbierten Lichtmenge auf die anfängliche Eduktkonzentration c_A^0 liefert die als \tilde{c}_i und τ bezeichneten Werte.

Nur die Messdaten aus den Experimenten 1, 6 bis 15 (mit Materialbilanzen von $100 \pm 2 \%$) wurden zur Bestimmung der Quantenausbeuten verwendet.

5.6.3 Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) in 1,3-butadienhaltiger Lösung

Die für eine Serie von insgesamt 16 Einzelmessungen verwendete Stammlösung wurde wie folgt angesetzt. Von der in Abschnitt 5.6.2 hergestellten 1,3-butadienhaltigen Lösung wurden 100 mL entnommen und mit $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2**) (69 mg = 0.3 mmol) versetzt. Für die Belichtungen wurde jeweils 3.0 mL dieser Lösung abgenommen und unter Argonatmosphäre in die Probenküvette gefüllt, während die Referenzküvette mit der 1,3-butadienhaltigen Lösung ohne Zusatz von **2** befüllt wurde.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Messwerte^{a)} aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-1,3-bd})$ (**2** = **B**) bei 313 nm in Cyclohexan (mit Zusatz von 130 mM 1,3-Butadien) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1** = **C**).

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_B	\tilde{c}_C	$\Sigma \tilde{c}_i$
$c_B^0 = 2.769 \text{ mM}$				
1	0.0938	0.9556	0.0331	0.9887
2	0.1876	0.9405	0.0731	1.0136
3	0.2815	0.9043	0.0971	1.0014
4	0.3753	0.8651	0.1412	1.0063
5	0.4691	0.8441	0.1721	1.0162
6	0.5629	0.8018	0.2082	1.0110
7	(0.6575)	(0.7780)	(0.2444)	(1.0224)
8	(0.7506)	(0.7306)	(0.2913)	(1.0219)
9	0.8444	0.7075	0.3047	1.0122
10	(0.9382)	(0.6968)	(0.3284)	(1.0252)

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_B	\tilde{c}_C	$\Sigma \tilde{c}_i$
$c_B^0 = 2.754 \text{ mM}$				
11	1.0378	0.6571	0.3624	1.0195
12	(1.1321)	(0.6304)	(0.4002)	(1.0306)
13	(1.2264)	(0.5996)	(0.4334)	(1.0330)
14	(1.4151)	(0.5481)	(0.4784)	(1.0265)
15	1.8868	0.4564	0.5440	1.0004
16	(2.8303)	(0.2211)	(0.7415)	(0.9626)

^{a)} Die zur Vereinfachung eingeführte Normierung der gemessenen Konzentrationen c_i und der absorbierten Lichtmenge auf die anfängliche Eduktkonzentration c_A^0 liefert die als \tilde{c}_i und τ bezeichneten Werte.

Nur die Messdaten aus den Experimenten 1 bis 6, 9, 11 und 15 (mit Materialbilanzen von $100 \pm 2 \%$) wurden zur Bestimmung der Quantenausbeute verwendet.

5.6.4 Photoreaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) mit Triphenylsilan

Die jeweils verwendeten Stammlösungen mit Konzentrationen an Triphenylsilan von 15 mM, 5.7 mM, 53 mM und 170 mM wurden unter Argonatmosphäre wie folgt angesetzt. Jeweils 50 mL Cyclohexan wurden durch drei Gefrier/Auftauzyklen entgast und mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**) (11 μL = 15 mg = 0.077 mmol) sowie Triphenylsilan (196 mg = 0.75 mmol; 74 mg = 0.285 mmol; 692 mg = 2.66 mmol; 2.21 g = 8.50 mmol) versetzt. Für die Belichtungen wurde von diesen Lösungen jeweils 3.0 mL entnommen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 bis Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 16: Messwerte^{a)} aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1** = **A**) ($c_A^0 = 1.772 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit Triphenylsilan (15 mM) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a** = **B**) bei 313 nm in Cyclohexan.

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_A	\tilde{c}_B	$\Sigma \tilde{c}_i$
1	0.1576	0.9732	0.0191	0.9923
2	0.3152	0.9606	0.0393	0.9999
3	0.6304	0.9164	0.0738	0.9903
4	0.9456	0.8770	0.1108	0.9877
5	1.2608	0.8549	0.1286	0.9835
6	1.5760	0.8312	0.1596	0.9908
7	2.3640	0.7744	0.2180	0.9924
8	3.1521	0.7208	0.2751	0.9960
9	3.9401	0.6735	0.3287	1.0022
10	4.7281	0.6356	0.3704	1.0061
11	7.8801	0.5142	0.4776	0.9918
12	(15.7603)	(0.3186)	(0.6432)	(0.9618)
13	(23.6404)	(0.2082)	(0.7278)	(0.9360)

^{a)} Die zur Vereinfachung eingeführte Normierung der gemessenen Konzentrationen c_i und der absorbierten Lichtmenge auf die anfängliche Eduktkonzentration c_A^0 liefert die als \tilde{c}_i und τ bezeichneten Werte.

Nur die Messdaten aus den Experimenten 1 bis 11 (mit Materialbilanzen von 100 ± 2 %) wurden zur Bestimmung der Quantenausbeuten verwendet.

Tabelle 17: Messwerte^{a)} aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1** = **A**) ($c_A^0 = 1.770 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit Triphenylsilan (5.7 mM) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a** = **B**) bei 313 nm in Cyclohexan.

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_A	\tilde{c}_B	$\Sigma \tilde{c}_i$
1	0.1578	0.9685	0.0179	0.9863
2	0.3156	0.9464	0.0381	0.9845
3	0.6313	0.9101	0.0727	0.9828
4	0.9469	0.8864	0.0989	0.9853
5	1.2625	0.8644	0.1263	0.9906
6	1.5782	0.8344	0.1537	0.9880
7	2.3673	0.7681	0.2096	0.9778
8	3.1563	0.7256	0.2573	0.9828
9	3.9454	0.6719	0.3097	0.9816
10	4.7345	0.6451	0.3383	0.9834
11	6.3127	0.5773	0.3978	0.9751
12	7.8909	0.5016	0.4741	0.9756

^{a)} Die zur Vereinfachung eingeführte Normierung der gemessenen Konzentrationen c_i und der absorbierten Lichtmenge auf die anfängliche Eduktkonzentration c_A^0 liefert die als \tilde{c}_i und τ bezeichneten Werte.

Tabelle 18: Messwerte^{a)} aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1** = **A**) ($c_A^0 = 1.662 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit Triphenylsilan (53 mM) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a** = **B**) bei 313 nm in Cyclohexan.

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_A	\tilde{c}_B	$\Sigma \tilde{c}_i$
1	0.1681	0.9664	0.0190	0.9854
2	0.3361	0.9429	0.0406	0.9835
3	0.6723	0.9042	0.0774	0.9816
4	1.0084	0.8723	0.1104	0.9827
5	1.3445	0.8370	0.1498	0.9867
6	1.6807	0.8370	0.1625	0.9994
7	2.5210	0.7613	0.2323	0.9936
8	3.3613	0.7109	0.2881	0.9990
9	4.2017	0.6471	0.3465	0.9935
10	5.0420	0.6118	0.3808	0.9925
11	6.7227	0.5580	0.4328	0.9908
12	8.4033	0.5025	0.4912	0.9937

^{a)} Die zur Vereinfachung eingeführte Normierung der gemessenen Konzentrationen c_i und der absorbierten Lichtmenge auf die anfängliche Eduktkonzentration c_A^0 liefert die als \tilde{c}_i und τ bezeichneten Werte.

Tabelle 19: Messwerte^{a)} aus der photochemischen Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1 = A**) ($c_A^0 = 1.495 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mit Triphenylsilan (170 mM) zu $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$ (**44a = B**) bei 313 nm in Cyclohexan.

Exp.	$\tau = \frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$	\tilde{c}_A	\tilde{c}_B	$\Sigma \tilde{c}_i$
1	0.1869	0.9701	0.0225	0.9927
2	0.3737	0.9459	0.0437	0.9896
3	0.7475	0.9104	0.0789	0.9893
4	1.1212	0.8787	0.1099	0.9886
5	1.4950	0.8507	0.1479	0.9987
6	1.8687	0.8209	0.1747	0.9956
7	2.8031	0.7481	0.2466	0.9947
8	3.7375	0.7090	0.2945	1.0034
9	4.6718	0.6455	0.3508	0.9963
10	5.6062	0.6213	0.3790	1.0003
11	7.4749	0.5336	0.4607	0.9943
12	9.3436	0.4422	0.5424	0.9846

^{a)} Die zur Vereinfachung eingeführte Normierung der gemessenen Konzentrationen c_i und der absorbierten Lichtmenge auf die anfängliche Eduktkonzentration c_A^0 liefert die als \tilde{c}_i und τ bezeichneten Werte.

6 Anhang

6.1 Das CO-faktorierte Kraftfeld als Näherung zur Analyse der CO-Streckschwingungen von Metallcarbonylen

Bei der Charakterisierung von Carbonylmetall-Komplexen spielen, wie schon in der Einleitung dargelegt, die CO-Streckschwingungsmuster eine wichtige Rolle. Zu deren Analyse haben *Cotton* und *Kraihanzel*^[33,34,35] als Näherung das CO-faktorierte Kraftfeld eingeführt, für das auch die Bezeichnung energie-faktoriertes CO-Kraftfeld gebräuchlich ist. Es behandelt die im Frequenzbereich um 2000 cm⁻¹ angesiedelten Carbonyl-Streckschwingungen [$\nu(\text{CO})$] einer $\text{M}_x(\text{CO})_n$ -Einheit separiert von anderen, niederfrequenteren Moden [$\nu(\text{MC})$, $\delta(\text{MCO})$, $\delta(\text{CMC})$] und berücksichtigt dementsprechend nur die C—O-Auslenkungen r_i ($i = 1, 2 \dots n$) als innere Koordinaten.

6.1.1 Bestimmung der CO-Kraftfeldparameter

Durch diese Näherung wird die auf *Wilson*^[341] zurückgehende allgemein gültige Säkulargleichung

$$| \mathbf{F} - \lambda \mathbf{G}^{-1} | = 0 \quad (32)$$

drastisch vereinfacht. An die Stelle der Matrix \mathbf{F} , welche die Kraft- und Wechselwirkungskonstanten sämtlicher Moden enthält, tritt die nachfolgend \mathbf{K}^{CO} genannte CO-Kraftfeldmatrix. Deren Elemente werden zur begrifflichen Abgrenzung von den Kraft- und Wechselwirkungskonstanten der Matrix \mathbf{F} (F_{CO} , $F_{\text{CO,CO}}$; F_{MC} , $F_{\text{MC,MC}}$; etc.) als “nicht-rigorose”^[35] (“effektive”)^[36] CO-Kraftkonstanten (k_{CO}) und Wechselwirkungskonstanten ($k_{\text{CO,CO}}$) bezeichnet. Aus der Matrix \mathbf{G}^{-1} verschwinden alle Nichtdiagonalelemente, und in der resultierenden Diagonalmatrix erscheint in allen Positionen die reduzierte Masse des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Moleküls, d. h. $(\mathbf{G}^{\text{CO}})^{-1} = \mu_{\text{CO}} \cdot \mathbf{E}$ mit $\mu_{\text{CO}} = [m(^{12}\text{C}) \cdot m(^{16}\text{O})] / [m(^{12}\text{C}) + m(^{16}\text{O})]$. Damit geht Gl. (32) über in Gl. (33).

$$| \mathbf{K}^{\text{CO}} - \lambda^{\text{CO}} \cdot \mu_{\text{CO}} \cdot \mathbf{E} | = 0 \quad (33)$$

Mit $\lambda_k^{\text{CO}} = 4\pi^2 c^2 (\tilde{\nu}_k^{\text{CO}})^2$ und der von *Bor*^[37] eingeführten Substitution $y_k = \lambda_k^{\text{CO}} \cdot \mu_{\text{CO}}$ ($k = 1, 2 \dots n$; Laufzahl der Normalkoordinaten) wird Gl. (33) umgeformt zu Gl. (34).

$$| \mathbf{K}^{\text{CO}} - y \cdot \mathbf{E} | = 0 \quad (34)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte für die Lichtgeschwindigkeit und die Atommassen^[342] erhält man die Beziehung

$$y_k = 4.03956 \cdot 10^{-4} \cdot (\tilde{\nu}_k^{\text{CO}})^2 \quad (35)$$

zur Umrechnung der Wellenzahlen $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ [cm^{-1}] in die y -Werte [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$].

Normalerweise reichen die aus dem IR-Spektrum eines Carbonylmetall-Komplexes zur Verfügung stehenden $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten nicht aus, sämtliche Elemente der \mathbf{K}^{CO} -Matrix (d. h. den kompletten Satz der “effektiven“ CO-Kraft- und Wechselwirkungskonstanten) zu ermitteln. Das System ist unterbestimmt, sofern nicht zusätzliche Carbonylstreckschwingungsdaten von isotopomeren Molekülen zur Verfügung stehen, in denen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ teilweise durch isotopenmarkiertes Kohlenmonoxid (z. B. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$)^[39] ersetzt ist.

Jedes der durch Einführung von $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ modifizierten Komplexmoleküle zeigt ein individuelles Muster von Carbonylstreckschwingungsbanden, deren Wellenzahlen ($*\tilde{\nu}_k^{\text{CO}}$) in die in Anlehnung an Gl. (33) formulierte Säkulargleichung (36) eingehen.

$$\left| \mathbf{K}^{\text{CO}} - 4\pi^2 c^2 (*\tilde{\nu}^{\text{CO}})^2 \mu_{\text{CO}} \mathbf{A}^{-1} \right| = 0 \quad (36)$$

Darin ist \mathbf{A}^{-1} eine Diagonalmatrix, die in den der Markierung mit $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ entsprechenden Positionen den von *Bor*^[343] eingeführten Faktor $1/a = *\mu_{\text{CO}}/\mu_{\text{CO}}$ enthält, wobei $*\mu_{\text{CO}}$ die reduzierte Masse des Moleküls $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ bedeutet. Für $a = \mu_{\text{CO}}/*\mu_{\text{CO}} = \{m(^{12}\text{C}) \cdot [m(^{13}\text{C}) + m(^{16}\text{O})]\} / \{m(^{13}\text{C}) \cdot [m(^{12}\text{C}) + m(^{16}\text{O})]\}$ ergibt sich durch Einsetzen der Atommassen^[342] der Zahlenwert $a = 0.95591$.

Mit der Substitution $*y_k = 4\pi^2 c^2 (*\tilde{\nu}_k^{\text{CO}})^2 \mu_{\text{CO}} = 4.03956 \cdot 10^{-4} \cdot (*\tilde{\nu}_k^{\text{CO}})^2$ geht Gl. (36) über in Gl. (37), die durch Umformen^[343] schließlich Gl. (38) liefert.

$$\left| \mathbf{K}^{\text{CO}} - *y \cdot \mathbf{A}^{-1} \right| = 0 \quad (37)$$

$$\left| \mathbf{A}^{1/2} \cdot \mathbf{K}^{\text{CO}} \cdot \mathbf{A}^{1/2} - *y \cdot \mathbf{E} \right| = 0 \quad (38)$$

Die Diagonalmatrix $\mathbf{A}^{1/2}$ enthält den Zahlenwert $a^{1/2} = 0.97771$ auf den der Markierung mit $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ entsprechenden Positionen und den Zahlenwert 1 auf den übrigen Positionen.

Auf der Grundlage der Säkulargleichungen (34) und (38) lassen sich nun aus den experimentellen $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ - und $*\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten die Elemente der Matrix \mathbf{K}^{CO} auf iterativem Wege bestimmen. Dies geschieht mit Hilfe eines von *Dr. B. Weimann* (MPI für Kohlenforschung) konzipierten und in FORTRAN 77 geschriebenen Programms, das im Arbeitskreis unter dem Namen COFORCE in Gebrauch ist. Es wurde in einer früheren Arbeit^[157] bereits kurz erläutert und soll nachfolgend noch einmal detailliert beschrieben werden.

Der Eingabe-File enthält folgende Angaben und Daten.

- (i) Die Anzahl n der Carbonylgruppen (d. h. die Dimension der Matrix \mathbf{K}^{CO}). Beispiel: $n = 3$ im Fall des Komplexes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**1**).
- (ii) Angaben zur Symmetrie des Carbonylmetall-Gerüsts in Form der Indizes jener Elemente von \mathbf{K}^{CO} , die symmetriebedingt gleichzusetzen sind. Beispiel: 1,1=2,2 ; 1,3=2,3 im Fall von **1** (C_s -Symmetrie) mit der in Abbildung 18 vermerkten Numerierung.
- (iii) Die experimentellen $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten des unmarkierten Komplexes.
- (iv) Die experimentellen $*\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten der $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -haltigen Isotopomere mit Angabe der jeweiligen Position(en) des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Beispiele: 1 (bzw. 2) im Fall des basal markierten Isotopomers **1-Iba** sowie 3 im Fall des apikal markierten Isotopomers **1-Iap** (siehe Abbildung 18/Tabelle 4).
- (v) Gewichtungsfaktoren für die $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ - und $*\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten. Zweifelsfrei zugeordnete und exakt lokalisierte Banden werden mit 1.0 gewichtet. Banden, für deren Positionen nur Schätzwerte angegeben werden können, erhalten eine sehr niedrige Gewichtung (routinemäßig 10^{-8}).
- (vi) Den Faktor $a^{1/2} = (\mu_{\text{CO}}/\mu_{\text{CO}})^{1/2}$. Der Vorgehensweise von *Bor*^[38] folgend, wird hier gegebenenfalls an Stelle des theoretischen Zahlenwertes $a^{1/2} = 0.97771$ ein leicht veränderter Wert ("practical value") eingesetzt.

Der Programmablauf läßt sich wie folgt beschreiben.

⇒ Für jeden der zu bestimmenden CO-Kraftfeldparameter (als Beispiel siehe Komplex **1** in Abbildung 18: $k_1 = k_2 = k_{\text{ba}}$; $k_3 = k_{\text{ap}}$; $k_{1,2} = k_{\text{ba,ba}}$; $k_{1,3} = k_{2,3} = k_{\text{ba,ap}}$) wird ein Satz von äquidistanten Startwerten (routinemäßig 5 Werte) aufgestellt, die innerhalb vorab festgelegter Grenzen liegen (routinemäßig 1400-1900 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ für die Kraftkonstanten k_{CO} und 30-70 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ für die Wechselwirkungskonstanten $k_{\text{CO,CO}}$) und alle miteinander kombiniert werden.

⇒ Die Gesamtheit dieser Kombinationen (Beispiel: 625 bei je 5 Startwerten für die obigen 4 Kraftfeldparameter von Komplex **1**) bildet ein Gitter, auf dessen Knotenpunkten die \mathbf{K}^{CO} -Startmatrizen des unmarkierten Komplexes sowie die entsprechenden $\mathbf{A}^{1/2} \mathbf{K}^{\text{CO}} \mathbf{A}^{1/2}$ -Startmatrizen der $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -haltigen Isotopomere zu finden sind.

⇒ Diagonalisierung nach dem *Jacobi*-Verfahren liefert für jeden Knotenpunkt des Gitters die Eigenwertmatrizen $\mathbf{y}\cdot\mathbf{E}$ und $*\mathbf{y}\cdot\mathbf{E}$ sowie die zugehörigen Eigenvektormatrizen \mathbf{N} und $*\mathbf{N}$.

$$\mathbf{N}^T \cdot \mathbf{K}^{\text{CO}} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{y} \cdot \mathbf{E} \quad \text{bzw.} \quad * \mathbf{N}^T \cdot \mathbf{A}^{1/2} \mathbf{K}^{\text{CO}} \mathbf{A}^{1/2} \cdot * \mathbf{N} = * \mathbf{y} \cdot \mathbf{E} \quad (39)$$

⇒ Nach Umrechnen der Eigenwerte y_k und $*y_k$ in die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_k^{\text{CO}}$ - und $*\tilde{\nu}_k^{\text{CO}}$ werden diese mit den experimentellen Daten verglichen, und es wird (unter Berücksichtigung der Gewichtungen) die Varianz ermittelt.

⇒ Der Knotenpunkt mit der niedrigsten Varianz ist das Zentrum eines neuen, kleineren Gitters, mit dem die Prozedur wiederholt wird, um einen Punkt mit kleinerer Varianz zu finden. Dies geschieht so lange, bis eine vorab festgelegte untere Grenze für die Größe des Gitters erreicht ist. Mit diesem Verfahren soll, sofern eine Reihe lokaler Minima vorhanden ist, ein Punkt gefunden werden, der mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Nähe des absoluten Minimums liegt.

⇒ Ausgehend von diesem Punkt erfolgt die weitere Suche nach dem Minimum der Varianz mit der Methode des steilsten Abstiegs,^[344] die schließlich zu den optimierten CO-Kraftfeldparametern führt, welche die experimentellen $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ - und $^*\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten am besten wiedergeben.

Der Ausgabe-File enthält

- (i) Eine Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten $\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ - und $^*\tilde{\nu}^{\text{CO}}$ -Daten.
- (ii) Die optimierte Matrix \mathbf{K}^{CO} mit den CO-Kraft- und Wechselwirkungsparametern k_{CO} und $k_{\text{CO,CO}}$.
- (iii) Die zu der Matrix \mathbf{K}^{CO} und zu den Matrizen $\mathbf{A}^{1/2} \mathbf{K}^{\text{CO}} \mathbf{A}^{1/2}$ gehörenden Eigenvektormatrizen \mathbf{N} und $^*\mathbf{N}$.

Letztere sind orthonormiert ($\mathbf{N} \cdot \mathbf{N}^T = \mathbf{E}$ bzw. $^*\mathbf{N} \cdot ^*\mathbf{N}^T = \mathbf{E}$) und verknüpfen die inneren Koordinaten r_i bzw. *r_i mit den Normalkoordinaten Q_k bzw. *Q_k .

$$\mathbf{r} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{Q} \quad \text{bzw.} \quad ^*\mathbf{r} = ^*\mathbf{N} \cdot ^*\mathbf{Q} \quad (40)$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{N}^T \cdot \mathbf{r} \quad \text{bzw.} \quad ^*\mathbf{Q} = ^*\mathbf{N}^T \cdot ^*\mathbf{r} \quad (41)$$

Die Elemente $N_{k,i}^T$ der Matrix \mathbf{N}^T geben also an, welche Beiträge die inneren Koordinaten r_i zu den Normalkoordinaten Q_k des unmarkierten Komplexes leisten. Das gleiche gilt für die Elemente $^*N_{k,i}^T$ der Matrix $^*\mathbf{N}^T$ in Bezug auf die Beiträge der inneren Koordinaten r_i (bzw. *r_i) zu den Normalkoordinaten *Q_k eines $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -haltigen Isotopomers (Beispiele: die CO-Normalkoordinaten von **1**, **1-Iap** und **1-Iba** in Tabelle 4).

6.1.2 Die relativen Intensitäten der Carbonylstreckschwingungsbanden

Die IR-Intensität I_k einer Carbonylstreckschwingung ist proportional dem Quadrat der partiellen Ableitung des Dipolmoments $\bar{\mu}$ nach der Normalkoordinate Q_k .

$$I_k \propto \left| \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right|^2 \quad (42)$$

Mit $\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial r_i}{\partial Q_k}$ werden die partiellen Ableitungen des Dipolmoments $\bar{\mu}$ nach

den inneren Koordinaten r_i eingeführt. Bei den partiellen Ableitungen $\partial r_i / \partial Q_k$ handelt es sich um die Elemente $N_{i,k}$ der Eigenvektormatrix \mathbf{N} , die identisch sind mit den Elementen $N_{k,i}^T$ der transponierten Matrix \mathbf{N}^T . Damit ergibt sich die Beziehung

$$\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} = \sum_{i=1}^n N_{k,i}^T \cdot \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial r_i} \quad (43)$$

aus der ersichtlich ist, welche Beiträge die Dipolmomentsänderungen der einzelnen CO-Oszillatoren zu der gesamten Dipolmomentsänderung leisten. Die Summierung erfolgt unter Berücksichtigung der OC—M—CO Winkel, wobei implizit vorausgesetzt wird, dass die Richtung einer jeden lokalen Dipolmomentsänderung $N_{k,i}^T \cdot (\partial \bar{\mu} / \partial r_i)$ mit der jeweiligen C—O Achse zusammenfällt und die einzelnen M—C—O Einheiten als linear angesehen werden können.

Nimmt man als Näherung an, dass sämtliche $\partial \bar{\mu} / \partial r_i$ dem Betrag nach gleich sind ($|\partial \bar{\mu} / \partial r_1| = |\partial \bar{\mu} / \partial r_2| = \dots = |\partial \bar{\mu} / \partial r_n| = |\partial \bar{\mu} / \partial r|$),^[29,345] so geht Gl. (43) über in Gl. (44), in der bei der Summierung als Winkel zwischen den Einheitsvektoren \vec{l}_i die OC—M—CO Winkel einzusetzen sind.

$$\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} = \left| \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial r} \right| \cdot \sum_{i=1}^n N_{k,i}^T \cdot \vec{l}_i \quad (44)$$

Für die relativen Intensitäten der CO-Streckschwingungsbanden ergibt sich über den Ansatz nach Gl. (45)

$$I_{(\text{rel})k} = \frac{I_k}{\sum_{k=1}^n I_k} = \frac{\left| \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial r} \right|^2 \cdot \left| \sum_{i=1}^n N_{k,i}^T \cdot \vec{l}_i \right|^2}{\left| \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial r} \right|^2 \cdot \left| \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n N_{k,i}^T \cdot \vec{l}_i \right|^2} \quad (45)$$

durch Herauskürzen von $|\partial \bar{\mu} / \partial r|^2$ schließlich die Gl. (46).

$$I_{(\text{rel})k} = \frac{\left| \sum_{i=1}^n N_{k,i}^T \cdot \vec{l}_i \right|^2}{\left| \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n N_{k,i}^T \cdot \vec{l}_i \right|^2} \quad (46)$$

Für die computerunterstützte Berechnung der relativen Intensitäten steht das von *Dr. B. Weimann* (MPI für Kohlenforschung) entwickelte Programm COABS zur Verfügung. Dieses übernimmt aus dem Ausgabefile von COFORCE die transponierte Eigenvektormatrix \mathbf{N}^T , fragt die OC—M—CO Winkel ab, bildet durch Vektoraddition den resultierenden Vektor aus den einzelnen Vektoren ($\mathbf{N}_{k,i}^T \cdot \vec{I}_i$) und errechnet schließlich $I_{(\text{rel})k}$ gemäß Gl. (46).

Für den einfachen Fall eines Dicarbonylmetallkomplexes sind nur zwei Vektoradditionen durchzuführen, was auch ohne Computerunterstützung leicht vonstatten geht:

$$\sum_{i=1}^2 \mathbf{N}_{k,i}^T \cdot \vec{I}_i = \sqrt{(\mathbf{N}_{k,1}^T)^2 + (\mathbf{N}_{k,2}^T)^2 + 2 \cdot (\mathbf{N}_{k,1}^T) \cdot (\mathbf{N}_{k,2}^T) \cdot \cos(\alpha)} \quad (\text{für } k = 1, 2)$$

Darin ist α der OC—Fe—CO Winkel, der sich aus den relativen Intensitäten der Gleichtakt-CO-Streckschwingung (Q_1) und der Gegentakt-CO-Streckschwingung (Q_2) errechnen lässt.

Beispiel: Für $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-zco})(\mathbf{7})$ ($\mathbf{N}_{1,1}^T = -0.8376$, $\mathbf{N}_{1,2}^T = -0.5463$, $I_{(\text{rel})1} = 0.435$; $\mathbf{N}_{2,1}^T = 0.5463$, $\mathbf{N}_{2,2}^T = -0.8376$, $I_{(\text{rel})2} = 0.565$; Tabelle 5, Abbildung 19) ergibt sich für den Winkel α ein Wert von 98.2° .

6.2 DFT-Rechnungen

Die von *Dr. V. Bachler* und *Dr. G. Olbrich* durchgeführten DFT-Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket Gaussian 98^[346] unter Verwendung der Methode BP86 (**B**ecke-**P**erdew 86). Dieses Verfahren benutzt das Gradienten-korrigierte Austauschenergie Funktional von *Becke*^[347] in Kombination mit dem Dichtefunktional von *Perdew*^[348] zur näherungsweisen Berechnung der Korrelationsenergie. Für das Eisenatom wurde das von *Stoll und Mitarb.*^[349] entwickelte Pseudopotential benutzt. Dieses simuliert die 10 Elektronen der Neonkonfiguration des Eisenatoms und gibt die 16 Valenzelektronen durch den (8s7p6d1f/6s5p3d1f) Basissatz wieder. Die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome wurden durch den 6-31G*-Basissatz^[350] beschrieben. Die Geometrieoptimierungen wurden in redundanten, internen Koordinaten^[351] unter Verwendung des GDIIS (**G**eometry **O**ptimization by **D**irect **I**nversion in the **I**terative **S**ubspace)^[352] Algorithmus durchgeführt. Die Übergangszustände wurden mit der STQN (**S**ynchrononous **T**ransit-**G**uided **Q**uasi-**N**ewton) Methode^[353] gesucht und die zugehörigen Geometrien durch Übergangszustandsoptimierung berechnet. Die Energien wurden mit und ohne Korrektur der Nullpunktsenergie (ZPE) angegeben. Für die Frequenzberechnung wurden die analytischen zweiten Ableitungen verwendet.

7. Verzeichnisse

7.1 Abkürzungen

asm	=	Acrylsäuremethylester
1,3-bd	=	1,3-Butadien
1,3-chd	=	1,3-Cyclohexadien
2,3-dmbd	=	2,3-Dimethyl-1,3-butadien
1,2-dmch	=	1,2-Dimethylencyclohexan
Et	=	Ethyl
H-Si(Et) ₃	=	Triethylsilan
H-Si(Ph) ₃	=	Triphenylsilan
2-mbd	=	2-Methyl-1,3-butadien
Ph	=	Phenyl
psm	=	Propionsäuremethylester
solv	=	Solvent
tmp	=	Trimethylphosphit
zco	=	(Z)-Cycloocten

7.2 Substanznummern

- (1) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}1,3\text{-bd})$
- (1-1) $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-}i\text{-}1,3\text{-bd})$
- (2) $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-}1,3\text{-bd})$
- (3) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})(\text{solv})$
- (4) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}1,3\text{-bd})$
- (5) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})(\text{H}_2\text{O})$
- (6) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-}1,3\text{-bd})$
- (7) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})(\eta^2\text{-}z\text{co})$
- (7-1) $\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})(\eta^2\text{-}z\text{co})$
- (8) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}2\text{-mbd})$
- (9) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}2,3\text{-dmbd})$
- (10) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}1,2\text{-dmch})$
- (11) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}1,3\text{-chd})$
- (12) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}i\text{-}2\text{-mbd})(\text{solv})$
- (13) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}2\text{-mbd})$
- (14) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}i\text{-}2\text{-mbd})(\text{H}_2\text{O})$
- (15) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}i\text{-}2,3\text{-dmbd})(\text{solv})$
- (16) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}2,3\text{-dmbd})$
- (17) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}2,3\text{-dmbd})(\text{H}_2\text{O})$
- (18) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}1,2\text{-dmch})$
- (19) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}i\text{-}1,2\text{-dmch})$
- (20) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}1,2\text{-dmch})(\text{H}_2\text{O})$
- (21) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-}1,3\text{-chd})(\text{solv})$
- (22) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{cyclohexadienyl})$
- (23) $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{solv})$
- (24) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{solv})$
- (25) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-}1,3\text{-bd})$
- (26) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$
- (27) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
- (28) $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})$
- (29) $\text{Os}_2(\text{CO})_9$

- (30) $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{aceton})$
(31) $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{solv})$
(32) $\text{Os}_2(\text{CO})_8$
(33) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-1,3-bd})$
(34) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$
(35) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-1,3-bd})(\text{tmp})$
(36) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{psm})$
(37) $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (*exo*-Isomer)
(37-*I*) $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (*exo*-Isomer)
(38) $\text{Fe}(\text{CO})_3[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (*endo*-Isomer)
(38-*I*) $\text{Fe}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (*endo*-Isomer)
(39) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\eta^2\text{-asm})$
(40) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{asm})$
(41) $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}](\text{solv})$
(42) $\text{Fe}(\text{CO})_2[\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{ap-}\eta^2\text{-asm})$
(43) $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}](\text{H}_2\text{O})$
(44a) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiPh}_3)$
(44b) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiEt}_3)$
(45a) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiPh}_3)$
(45b) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H})(\text{SiEt}_3)$
(46a) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H-SiPh}_3)$
(46b) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})(\text{H-SiEt}_3)$

7.3 **Abbildungen**

Abb. 1	Seite	1	Abb. 33	Seite	74
Abb. 2		10	Abb. 34		77
Abb. 3		11	Abb. 35		79
Abb. 4		16	Abb. 36		81
Abb. 5		18	Abb. 37		82
Abb. 6		20	Abb. 38		87
Abb. 7		23	Abb. 39		90
Abb. 8		27	Abb. 40		93
Abb. 9		29	Abb. 41		95
Abb. 10		31	Abb. 42		98
Abb. 11		32	Abb. 43		102
Abb. 12		34	Abb. 44		104
Abb. 13		34	Abb. 45		107
Abb. 14		35	Abb. 46		112
Abb. 15		36	Abb. 47		114
Abb. 16		37	Abb. 48		116
Abb. 17		41	Abb. 49		117
Abb. 18		42	Abb. 50		117
Abb. 19		45	Abb. 51		122
Abb. 20		47	Abb. 52		123
Abb. 21		49	Abb. 53		126
Abb. 22		53	Abb. 54		129
Abb. 23		54	Abb. 55		135
Abb. 24		57	Abb. 56		137
Abb. 25		59	Abb. 57		139
Abb. 26		60	Abb. 58		140
Abb. 27		63	Abb. 59		142
Abb. 28		64	Abb. 60		142
Abb. 29		64	Abb. 61		146
Abb. 30		67	Abb. 62		147
Abb. 31		69	Abb. 63		150
Abb. 32		72	Abb. 64		151

Abb. 65 Seite 154
Abb. 66 155
Abb. 67 157
Abb. 68 157

Abb. 69 165
Abb. 70 172
Abb. 71 178
Abb. 72 179

7.4 Schemata

Schema 1	Seite 17	Schema 33	Seite 125
Schema 2	21	Schema 34	132
Schema 3	25	Schema 35	133
Schema 4	26	Schema 36	133
Schema 5	28	Schema 37	134
Schema 6	40	Schema 38	143
Schema 7	44	Schema 39	145
Schema 8	47	Schema 40	152
Schema 9	52	Schema 41	154
Schema 10	56	Schema 42	156
Schema 11	58		
Schema 12	60		
Schema 13	62		
Schema 14	67		
Schema 15	69		
Schema 16	71		
Schema 17	72		
Schema 18	76		
Schema 19	83		
Schema 20	86		
Schema 21	91		
Schema 22	96		
Schema 23	99		
Schema 24	103		
Schema 25	108		
Schema 26	110		
Schema 27	111		
Schema 28	112		
Schema 29	113		
Schema 30	115		
Schema 31	119		
Schema 32	121		

7.5 Gleichungen

Gl. (1a)	Seite	3	Gl. (32)	Seite	189
Gl. (1b)		3	Gl. (33)		189
Gl. (2)		5	Gl. (34)		189
Gl. (3)		5	Gl. (35)		190
Gl. (4)		6	Gl. (36)		190
Gl. (5)		7	Gl. (37)		190
Gl. (6)		7	Gl. (38)		190
Gl. (7)		7	Gl. (39)		191
Gl. (8)		7	Gl. (40)		192
Gl. (9)		7	Gl. (41)		192
Gl. (10)		8	Gl. (42)		192
Gl. (11)		8	Gl. (43)		193
Gl. (12)		9	Gl. (44)		193
Gl. (13)		12	Gl. (45)		193
Gl. (14)		12	Gl. (46)		193
Gl. (15)		12			
Gl. (16)		39			
Gl. (17)		42			
Gl. (18)		55			
Gl. (19)		65			
Gl. (20)		65			
Gl. (21)		65			
Gl. (22)		66			
Gl. (23)		66			
Gl. (24)		66			
Gl. (25)		68			
Gl. (26)		68			
Gl. (27)		68			
Gl. (28)		158			
Gl. (29)		158			
Gl. (30)		176			
Gl. (31)		177			

7.6 Tabellen

Tab. 1	Seite	27
Tab. 2		30
Tab. 3		36
Tab. 4		43
Tab. 5		45
Tab. 6		49
Tab. 7		109
Tab. 8		116
Tab. 9		118
Tab. 10		118
Tab. 11		138
Tab. 12		169
Tab. 13		181
Tab. 14		182
Tab. 15		183
Tab. 16		185
Tab. 17		186
Tab. 18		187
Tab. 19		188

8 Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Wiley, New York, **1988**.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1988**.
- [3] C. M. Lukehart, *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, Wadsworth, Belmont, **1985**.
- [4] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [5] F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Plenum, New York, **1990**.
- [6] F. Falbe (Ed.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Heidelberg, **1980**.
- [7] F. Falbe, H. Bahrmann, *J. Chem. Educ.* **1984**, 61, 961-967.
- [8] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [9] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71-C79.
- [10] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [11] E. R. Davidson, K. L. Kunze, F. B. C. Machado, S. J. Chakravorty, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 628-635.
- [12] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12159-12166.
- [13] R. K. Szilagyi, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, 16, 4807-4815.
- [14] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1080-1090.
- [15] L. M. Haines, M. H. B. Stiddard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, 12, 53-133.
- [16] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, **1975**.
- [17] P. S. Braterman, *Struct. Bonding* **1976**, 26, 1-42.
- [18] G. E. Ewing, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 925-930.
- [19] K. R. Pope, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2792-2796.
- [20] W. D. Horrocks, C. Taylor, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 723-727.
- [21] E. A. Koerner von Gustorf, M. C. Henry, D. J. McAdoo, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 707, 190-202.
- [22] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812-2821.
- [23] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2507-2530, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2402-2425.
- [24] H. Willner, F. Aubke, Kap. 11 (S. 195-212) in *Inorganic Chemistry Highlights*, G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

- [25] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 1-51.
- [26] W. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 173-174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 168-169.
- [27] T. L. Brown, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 971-977.
- [28] K. Noack, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1847-1859.
- [29] S. F. A. Kettle, I. Paul, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 199-235
- [30] S. S. Penner, D. Weber, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 807-816.
- [31] R. Mecke, K. Noack, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 210-225.
- [32] F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, *Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 175-186.
- [33] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432-4438.
- [34] C. S. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 533-540.
- [35] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 702-711.
- [36] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2996-3021.
- [37] G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 81-92.
- [38] G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 191-195.
- [39] J. K. Burdett, M. Poliakoff, J. A. Timney, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 948-952.
- In dieser Arbeit ist ausführlich dargelegt, warum die $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Substitution für diesen Zweck besser geeignet ist als die Substitution von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ durch $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ oder $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.
- [40] J. A. Timney, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2502-2506.
- [41] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749-753.
- [42] M. Berthelot, *Compt. Rend.* **1891**, *112*, 1343-1349.
- [43] L. Mond, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1891**, *59*, 604-607.
- [44] L. Mond, C. L. Langer, *J. Chem. Soc.* **1891**, *59*, 1090-1093.
- [45] R. L. Mond, A. E. Wallis, *J. Chem. Soc.* **1922**, *121*, 29-32.
- [46] A. Mittasch, *Z. Angew. Chem.* **1928**, *41*, 827-833.
- [47] *Auto-Technik* **1926**, *15*, 7-9.
- [48] F. L. Ebenhöch in W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, Vol. A14, p. 595, VCH, Weinheim, 1989.
- [49] J. Dewar, H. O. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1905**, *76*, 558-577.
- [50] J. Dewar, H. O. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1907**, *79*, 66-80.
- [51] G. Eyber, *Z. Phys. Chem.* **1929**, *144*, 1-21.
- [52] O. Warburg, E. Negelein, *Biochem. Z.* **1929**, *204*, 495-499.
- [53] E. Speyer, H. Wolf, *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 1424-1425.
- [54] E. H. Braye, W. Hübel, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 178-181.

- [55] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke, Stuttgart, 1981; Bd. 3, S. 1827-1828.
- [56] H. W. Thompson, A. P. Garratt, *J. Chem. Soc.* **1934**, 524-528.
- [57] D. F. Keeley, R. E. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 33-41.
- [58] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1351-1357.
- [59] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2276-2285.
- [60] M. Poliakoff, J. J. Turner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2889-2892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2809-2812.
- [61] R. T. Lundquist, M. Cais, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1167-1172.
- [62] M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, H. B. Gray, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4223-4225.
- [63] O. Rubner, V. Engel, M. R. Hachey, C. Daniel, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 489-494.
- [64] T. P. M. Goumans, A. W. Ehlers, M. C. van Hemert, A. Rosa, E.-J. Baerends, K. Lam-mertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3558-3567.
- [65] E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch., Top. Curr. Chem.* **1969**, *13*, 366-450.
- [66] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401-430.
- [67] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- [68] W. Hieber, F. Sonnekalb, *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 558-565.
- [69] W. Hieber, F. Sonnekalb, E. Becker, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 973-986.
- [70] W. Hieber, *Z. Elektrochem.* **1937**, *43*, 390-397.
- [71] H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Heßling, O. Pfrengle; *Liebigs. Ann. Chem.* **1930**, *482*, 161-182.
- [72] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [73] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [74] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [75] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.
- [76] W. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, *171*, 121-122.
- [77] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- [78] G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1970-1974.
- [79] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, *1*, 165-174.
- [80] B. F. Hallam, O. S. Mills, P. L. Pauson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, *1*, 313-316.

- [81] B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 642-645.
- [82] O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 421-422; *Acta Cryst.* **1963**, *17*, 758-761.
- [83] R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1266.
- [84] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1959**, *32*, 880-881.
- [85] E. Koerner von Gustorf, Z. Pfajfer, F.-W. Grevels, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 66-67.
- [86] R. B. King in E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler (Eds.), *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1978, p. 525-625.
- [87] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463-469.
- [88] A. J. Pearson, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1994.
- [89] R. Gr  , J. P. Lellouche, *Adv. Met.-Org. Chem.* **1995**, *4*, 129-273.
- [90] H.-J. Kn  lker, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2941-2961.
- [91] W. A. Donaldson in Z. Rappoport (Ed.), *The Chemistry of Dienes and Polyenes*, Vol. 2, Wiley, Chichester (England), 2000, Chapt. 11, p. 885-989.
- [92] S. F. A. Kettle, L.E. Orgel, *Chem. Ind.* **1960**, 49-50.
- [93] H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1156-1161.
- [94] E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 288-297.
- [95] H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1588-1594.
- [96] G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 1059-1064.
- [97] E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun, G. O. Schenck, *Z. Naturforsch. B* **1963**, *18*, 503-504.
- [98] E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry, C. Di Pietro, *Z. Naturforsch. B* **1966**, *21*, 42-45.
- [99] R. V. G. Ewens, M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 681-691.
- [100] A. W. Hanson, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 930-933.
- [101] J. Donohue, A. Caron, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 663-667.
- [102] D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1481-1483.
- [103] B. W. McClelland, A. G. Robiette, L. Hedberg, K. Hedberg, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1358-1362.
- [104] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365-374.
- [105] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [106] A. R. Luxmoore, M. R. Truter, *Proc. Roy. Soc.* **1961**, 466-467; *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 1117-1124.
- [107] E. H. Schubert, R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1071-1074.
- [108] F.-W. Grevels, E. Koerner von Gustorf, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1821-1838.

- [109] D. J. Darensbourg, H. H. Nelson, C. L. Hyde, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2135-2145.
- [110] A. Reckziegel, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 341-354.
- [111] J. D. Warren, R. J. Clark, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 373-379.
- [112] H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2027-2032.
- [113] H. Angermund, F.-W. Grevels, R. Moser, R. Benn, C. Krüger, M. J. Romão, *Organometallics*, **1988**, *7*, 1994-2004.
- [114] H. Angermund, A. K. Bandyopadhyay, F.-W. Grevels, F. Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4656-4661.
- [115] H.-J. Knölker, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* **1995**, *1*, 333-335.
- [116] F. Asinger, B. Fell, K. Schrage, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 381-386.
- [117] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 551-558.
- [118] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer, F.-W. Grevels, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 249-250; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 260-261.
- [119] J. Buchkremer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1973.
- [120] C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 250-251; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 261-262; *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 59-67.
- [121] J. D. Warren, M. A. Busch, R. J. Clark, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 452-457.
- [122] M. A. Busch, R. J. Clark, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 219-225.
- [123] O. Jaenicke, R. C. Kerber, P. Kirsch, E. A. Koerner von Gustorf, R. Rumin, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *187*, 361-373.
- [124] G. Ellerhorst, W. Gerhartz, F.-W. Grevels, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 67-71.
- [125] S. T. A. Astley, M. P. V. Churton, R. B. Hitam, A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3243-3253.
- [126] A. Bond, M. Green, B. Lewis, S. F. W. Lowrie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1230-1231.
- [127] A. Bond, B. Lewis, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1109-1118.
- [128] M. Green, B. Lewis, J. J. Daly, F. Sanz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1118-1127.
- [129] R. C. Kerber, E. A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 345-357.
- [130] M. Bottrill, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, M. K. Lloyd, B. Lewis, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 253-254.
- [131] M. Bottrill, R. Davies, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, B. Lewis, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1252-1261.
- [132] F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 79-92.
- [133] F.-W. Grevels, Habilitationsschrift, Universität-GHS Duisburg, 1981.

-
- [134] I. H. I. Salama, Dissertation, Polytechnic of North London, 1984.
- [135] F.-W. Grevels, K. Schneider, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 417-418; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 410-411
- [136] F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3002-3006.
- [137] T. Akiyama, F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, P. Ritterskamp, *Organometallics*, **1983**, 2, 157-160.
- [138] I. Fischler, F.-W. Grevels, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 204, 181-190.
- [139] R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, 164, 658
- [140] G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1950**, 200, 284-300.
- [141] G. Porter, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 60-82.
- [142] M. I. Christie, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1952**, 216, 152-165.
- [143] R. W. G. Norrish, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 868-881.
- [144] G. Porter, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 882-891.
- [145] H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, 3. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1991.
- [146] H. Strehlow, *Rapid Reactions in Solution*, VCH, Weinheim, 1992.
- [147] G. C. Pimentel, *Pure Appl. Chem.* **1962**, 4, 61-70.
- [148] S. Craddock, A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1975.
- [149] H. Budzier, N. Heß, G. Hofmann, N. Neumann, V. Norkus, M. Zimmerhackl, *Stand und Perspektiven von Sensoren für den mittleren und fernen Infrarot-Bereich. Innovationen in der Mikrosystemtechnik, Band 21*. VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik GmbH, Teltow, 1995.
- [150] P. Norton, *Opto-Electron. Rev.* **2002**, 10, 159-174.
- [151] E. Theocharous, J. R. Birch, *Detectors for Mid- and Far-infrared Spectrometry: Selection and Use*, in J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, p. 349- 367, Wiley, Chichester, U. K. 2002.
- [152] H. Hermann, F.-W. Grevels, A. Henne, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 5151-5154.
- [153] K. Schaffner, F.-W. Grevels, *J. Mol. Struct.* **1988**, 173, 51-65.

- [154] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3830-3833.
- [155] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 418-422.
- [156] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 30-32.
- [157] F.-W. Grevels, K. Kerpen, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, R. Goddard, B. Weimann, C. Kayran, S. Özkar, *Organometallics* **2001**, 20, 4775-4792.
- [158] S. P. Church, H. Hermann, F.-W. Grevels, K. Schaffner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 785-786.
- [159] D. R. Gamelin, M. W. George, P. Glyn, F.-W. Grevels, F. P. A. Johnson, W. Klotzbücher, S. L. Morrison, G. Russell, K. Schaffner, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3246-3250.
- [160] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, J. M. Kelly, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 594-596.
- [161] S. P. Church, F.-W. Grevels, G.-Y. Kiel, W. A. Kiel, J. Takats, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 993-994; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 991-992.
- [162] F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, F. Seils, K. Schaffner, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1995-1996.
- [163] F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, J. Schrickel, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6229-6237.
- [164] F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, G. Russell, K. Schaffner, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 571-576.
- [165] S. T. Belt, F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8373-8382.
- [166] Einige Ergebnisse dieser Arbeit sind kürzlich schon vorab veröffentlicht worden: V. Bachler, F.-W. Grevels, K. Kerpen, G. Olbrich, K. Schaffner, *Organometallics* **2003**, 22, 1696-1711.
- [167] A. J. Ouderkirk, P. Werner, N. L. Schultz, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3354-3355.
- [168] A. J. Ouderkirk, T. A. Seder, E. Weitz, *Proc. Soc. Phot. Optical Instrum. Eng.* **1984**, 458, 148-153.
- [169] M. Poliakoff, E. Weitz, *Advan. Organometal. Chem.* **1986**, 25, 277-315.
- [170] E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11256-11264.

- [171] Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6644-6650.
- [172] E. P. Wassermann, R. C. Bergman, C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6076-6084.
- [173] B. H. Weiller, E. P. Wassermann, R. G. Bergman, C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8288-8290.
- [174] F. Siebert, W. Mäntele, W. Kreutz, *Biophys. Struct. Mech.* **1980**, *6*, 139-146.
- [175] M. W. George, M. Poliakoff, J. J. Turner, *Analyst* **1994**, *119*, 551-560.
- [176] M. Hashimoto, T. Yuzawa, C. Kato, K. Iwata, H.-o. Hamaguchi, *Fast Time-resolved Mid-infrared Spectroscopy Using Grating Spectrometers*, in J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, p. 666-676, Wiley, Chichester, U. K. 2002.
- [177] J. A. DiBenedetto, D. W. Ryba, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3503-3507.
- [178] R. B. Dyer, Ó. Einarsdóttir, P. M. Killough, J. J. López-Garriga, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7657-7659.
- [179] W. Mäntele, R. Hienerwadel, F. Lenz, W. J. Riedel, R. Grisar, M. Tacke, *Spectrosc. Int.* **1990**, *2*, 29-35.
- [180] M. W. George, M. T. Haward, P. A. Hamley, C. Hughes, F. P. A. Johnson, V. K. Popov, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2286-2299.
- [181] B. D. Wagner, B. R. Arnold, G. S. Brown, J. Luszytk, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1827-1834.
- [182] R. Paur-Afshari, J. Lin, R. H. Schultz, *Organometallics* **2000**, *19*, 1682-1691.
- [183] B. D. Moore, M. B. Simpson, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 972-974.
- [184] A. J. Dixon, M. A. Healy, P. M. Hodges, B. D. Moore, M. Poliakoff, M. B. Simpson, J. J. Turner, M. A. West, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 2083-2092.
- [185] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1996.
- [186] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton (Florida, U.S.A.), 1996.
- [187] K. Gerwert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 978-982.
- [188] K. Gerwert, G. Souvignier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 950-956.
- [189] G. D. Smith, R. A. Palmer, *Fast Time-resolved Mid-infrared Spectroscopy Using an Interferometer*, in J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, p. 625-640, Wiley, Chichester, U. K. 2002.
- [190] W. Uhmman, A. Becker, C. Taran, F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 390-397.
- [191] C. Rödig, F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53*, 893-901.

- [192] J. R. Schoonover, G. F. Strouse, K. M. Omberg, R. B. Dyer, *Comments Inorg. Chem.* **1996**, *18*, 165-188.
- [193] R. Rammelsberg, B. Heßling, H. Chorongiewski, K. Gerwert, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 558-562.
- [194] P. Chen, R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 580-583.
- [195] X. Z. Sun, S. M. Nikiforov, J. Yang, C. S. Colley, M. W. George, *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*, 31-39.
- [196] G. Souvignier, K. Gerwert, *Biophys. J.* **1992**, *63*, 1393-1405.
- [197] P. O. Stoutland, R. B. Dyer, W. H. Woodruff, *Science* **1992**, *257*, 1913-1917.
- [198] P. C. Ford, J. S. Bridgewater, B. Lee, *Photochem. Photobiol.* **1997**, *65*, 57-64.
- [199] D. C. Grills, M. W. George, *Fast and Ultrafast Time-resolved Mid-infrared Spectrometry Using Lasers*, in J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, p. 677-692, Wiley, Chichester, U. K. 2002.
- [200] J. Eichler, H. J. Eichler, *Laser*, 3. Aufl., Springer, Berlin, 1998.
- [201] J. N. Moore, P. A. Hansen, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 110-114.
- [202] J. N. Moore, P. A. Hansen, R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4563-4566.
- [203] P. A. Anfinrud, C.-H. Han, T. Lian, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 574-578.
- [204] T.-Q. Ye, C. J. Arnold, D. I. Pattison, C. L. Anderton, D. Dukic, R. N. Perutz, R. E. Hester, J. N. Moore, *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 597-607.
- [205] L. C. Abbott, C. J. Arnold, T.-Q. Ye, K. C. Gordon, R. N. Perutz, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1252-1260.
- [206] T. P. Dougherty, E. J. Heilweil, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 129-131.
- [207] T. A. Heimer, E. J. Heilweil, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10990-10993.
- [208] T. Lian, S. E. Bromberg, M. C. Asplund, H. Yang, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11994-12001.
- [209] H. N. Ghosh, J. B. Asbury, Y. Weng, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10208-10215.
- [210] Y. Wang, J. B. Asbury, T. Lian, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4291-4299.
- [211] M. Towrie, D. C. Grills, J. Dyer, J. A. Weinstein, P. Matousek, R. Barton, P. D. Bailey, N. Subramaniam, W. M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, A. W. Parker, M. W. George, *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 367-380.
- [212] F.-W. Grevels und Mitarb., unveröffentlicht.

- [213] S. Goldman, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1668-1680.
- [214] G. Duve, O. Fuchs, H. Overbeck, *Organische Chemikalien Hoechst, Lösemittel Hoechst, Ein Handbuch fürs Laboratorium und Betrieb*, 6. Auflage, Hoechst AG, Frankfurt a. Main, 1976.
- [215] J. M. Kelly, D. V. Bent, H. Hermann, D. Schulte-Frohlinde, E. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 259-269.
- [216] R. Bonneau, J. M. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1220-1221.
- [217] A. J. Lees, A. W. Adamson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4381-4384.
- [218] J. D. Simon, X. Xie, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6751-6753.
- [219] G. R. Dobson, P. M. Hodges, M. A. Healy, M. Poliakoff, J. J. Turner, S. Firth, K. J. Asali, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4218-4224.
- [220] J. M. Morse, G. H. Parker, T. J. Burkey, *Organometallics* **1989**, *8*, 2471-2474.
- [221] Zur Klarstellung sei darauf hingewiesen, dass die Beziehung $1/\tau = k$ die Vernachlässigung eventuell stattfindender Nebenreaktionen impliziert, denn allgemein gilt $1/\tau = \Sigma(k_R)$.
- [222] P. B. Hitchcock, R. Mason, *Chem. Commun.* **1967**, 242-243.
- [223] R. L. Hunt, D. M. Roundhill, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 982-984.
- [224] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344-6346
- [225] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300-3310.
- [226] Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 191-192
- [227] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1-39.
- [228] H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120-126.
- [229] A. D. Hunter, P. Legzdins, C. R. Nurse, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1791-1792.
- [230] A. D. Hunter, P. Legzdins, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, B. E. Bursten, M. G. Gatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3843-3844.
- [231] N. J. Christensen, A. D. Hunter, P. Legzdins, *Organometallics* **1989**, *8*, 930-940.
- [232] S. A. Benyunes, M. Green, M. Grimshire, *Organometallics* **1989**, *8*, 2268-2270.
- [233] S. A. Benyunes, J. P. Day, M. Green, A. W. Al-Saadon, T. L. Waring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1505-1507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1416-1417.
- [234] R. D. Ernst, E. Melendez, L. Stahl, M. L. Ziegler, *Organometallics* **1991**, *10*, 3635-3642.

- [235] S. A. Benyunes, A. Binelli, M. Green, M. J. Grimshire, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 895-904.
- [236] F.-W. Grevels, K. Schneider, C. Krüger, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 360-365.
- [237] E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3915-3931.
- [238] J. K. Labanowski, J. W. Andzelm (Eds.), *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, 1991.
- [239] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651-667.
- [240] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley VCH, Weinheim, 1999.
- [241] B. Delley, M. Wrinn, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5785-5791.
- [242] V. Jonas, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8474-8484.
- [243] M. Bühl, W. Thiel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2922-2924.
- [244] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1985-1992.
- [245] J. H. Jang, J. G. Lee, H. Lee, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5298-5304.
- [246] O. González-Blanco, V. Branchadell, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 778-783.
- [247] E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Supplement 1956-1959*, The Chemical Society, London, 1965, Sect. B, M 109s.
- [248] K. Tatsumi, H. Yasuda, A. Nakamura, *Isr. J. Chem.* **1983**, 23, 145-150.
- [249] Zur Bezeichnung ^{13}CO -markierter Verbindungen wird der Substanznummer eine kursiv geschriebene Ziffer angehängt, welche die Anzahl der ^{13}CO -Gruppen angibt. Zur Unterscheidung von Stereoisotopomeren wird eine entsprechende Abkürzung angehängt, welche die Position(en) der ^{13}CO -Gruppe(n) kennzeichnet.
- [250] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681-683.
- [251] M. von Büren, M. Cosandey, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 892-898.
- [252] Wie schon im Zusammenhang mit Schema 1 und Schema 2 angemerkt wurde (Seite 22), besteht Grund zu der Annahme, dass die freie Koordinationsstelle des Fragments $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-bd})$ (**3**) durch schwach gebundenes Lösungsmittel besetzt ist. Während diesem Sachverhalt im fortlaufenden Text immer Rechnung getragen ist, wird in den Schemata und Gleichungen die Formel von **3** der Einfachheit halber ohne das Solvensmolekül angegeben. Analog wird auch mit den Formeln anderer $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Fragmente (Schema 9, Schema 10, Schema 11) sowie mit den Fragmenten $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (Schema 16,

Schema 17, Schema 19, Schema 20), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-}1,3\text{-bd})$ (Schema 18), $\text{Os}(\text{CO})_4$ (Schema 22), $\text{Fe}(\text{CO})_2[\sigma, \eta^3\text{-(bd-asm)}]$ (Schema 33), $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}1,3\text{-bd})$ (Schema 35), $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ (Schema 35) und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-anti-butenyl})(\text{SiR}_3)$ (Schema 37, Schema 38, Schema 41) verfahren.

[253] L. Kruczynski, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3140-3147.

[254] *GRAMS/32 (V4.0)* Softwarepaket, Galactic Industries Corp., 395 Main Street, Salem, NH 03079.

[255] *Techplot 3.0 für Windows*, Dr. R. Dittrich, Husarenstraße 10H, 38102 Braunschweig.

[256] K. Bachmann, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Res.* **1976**, 8, 648-654.

[257] P. Bischofberger, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 721-725.

[258] W. Gerhartz, G. Ellerhorst, P. Dahler, P. Eilbracht, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1296-1306.

[259] V. Bachler, unveröffentlicht; siehe auch Endnote (81) in Ref. [166].

[260] K. A. Klanderman, Dissertation, University of Wisconsin, 1965; *Dissertation Abstracts*, **1965**, 25, 6253.

[261] W. Amrein, J. Gloor, K. Schaffner, *Chimia* **1974**, 28, 185-188.

[262] F.-W. Grevels, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, F. Mark, V. Skibbe, K. Schaffner, K. Angermund, C. Krüger, C. W. Lehmann, S. Özkar, *Organometallics* **1999**, 18, 3278-3293.

[263] Die von F. Mark^[262] eingeführte Bezeichnung τ für $\frac{1}{c_A^0} \cdot \int_0^t Q_{\text{abs}} dt$ darf nicht mit dem

Symbol für die Lebensdauer ($\tau = 1/k$) verwechselt werden.

[264] In der vorliegenden Arbeit wurde dazu ein von Herrn Dr. B. Weimann (MPI für Kohlenforschung) mit dem Softwarepaket *Mathcad 2001i* (Mathsoft Engineering & Education, Inc., 101 Main Street, Cambridge, MA 02142) erstelltes Programm verwendet.

[265] S. K. Nayak, G. J. Farrell, T. J. Burkey, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2236-2242.

[266] O. Kling, E. Nikolaiski, H. L. Schläfer, *Ber. Bunsenges.* **1963**, 67, 883-893.

[267] P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5569-5573.

[268] G. Nathanson, B. Gitlin, A. M. Rosan, J. T. Yardley, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 361-369.

[269] J. T. Yardley, B. Gitlin, G. Nathanson, A. M. Rosan, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 370-378.

[270] T. A. Seder, A. J. Ouderkirk, E. Weitz, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1977-1986.

[271] I. M. Waller, J. W. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 6658-6689.

[272] R. J. Ryther, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9841-9852.

[273] M. Poliakoff, E. Weitz, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 408-414.

- [274] M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 210-212.
- [275] F.-W. Grevels, *Photochemistry of Organo-Metal Carbonyls: Stereochemical and Catalytic Aspects*, in E. Kochanski, *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules. Experiment and Theory*, p. 141-171, Kluwer, Dordrecht 1992.
- [276] S. K. Nayak, T. J. Burkey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1127-1129.
- [277] C. Daniel, M. Bénard, A. Dedieu, R. Wiest, A. Veillard, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4805-4811.
- [278] P. Huber-Wächli, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 10-12.
- [279] P. W. Mui, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6562-6566.
- [280] Im nachhinein überrascht es, dass bei der Interpretation früherer, in der Gasphase durchgeführter Versuche die Addition eines in der *s-trans*-Form vorliegenden 1,3-Diens an photolytisch erzeugtes Fe(CO)₃ völlig außer Betracht blieb: S. J. Gravelle, L. J. van de Burgt, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5272-5283.
- [281] Y.-M. Wu, J. G. Bentsen, C. G. Brinkley, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 530-540.
- [282] F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 558-560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 534-536.
- [283] R. J. Ryther, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2561-2567.
- [284] T. J. Barton, R. Grinter, A. J. Thomson, B. Davies, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 841-842.
- [285] J. K. Burdett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1974**, *70*, 1599-1613.
- [286] L. A. Barnes, M. Rosi, C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2031-2039.
- [287] J. Lian, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 486-494.
- [288] W. Wang, E. Weitz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2358-2363.
- [289] O. González-Blanco, V. Branchadell, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 778-783.
- [290] S. A. Trushin, W. Fuss, K. L. Kompa, W. E. Schmid, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1997-2006.
- [291] H. Ihee, J. Cao, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1580-1584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1532-1536.
- [292] P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2255-2264.
- [293] P. Portius, J. Yang, X.-Z. Sun, D. C. Grills, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10713-10720.
- [294] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2403-2410.

- [295] S. C. Fletcher, M. Poliakoff, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3597-3604.
- [296] S. Fedrigo, T. L. Haslett, M. Moskovits, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5083-5085.
- [297] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725-808; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711-724.
- [298] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4631-4635.
- [299] Y. Xie, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8746-8761.
- [300] R. K. Sheline, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1107-1112.
- [301] J. S. Kristoff, D. F. Shriver, *Can. J. Spectrosc.* **1974**, 19, 156-159.
- [302] E. Wilhelm, R. Battino, *J. Chem. Thermodyn.* **1973**, 5, 117-120.
- [303] D. F. Shriver, K. H. Whitmire, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, G. A. Stone, E. W. Abel (Eds), Vol. 4, pp 289-291, Pergamon, Oxford U.K. 1982.
- [304] Y. Chen, M. Hartmann, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 985-998.
- [305] W. Hieber, H. Stallmann, *Z. Elektrochem.* **1943**, 49, 288-292.
- [306] F. Calderazzo, F. L'Eplattenier, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1220-1224.
- [307] P. Rushman, G. N. van Buuren, M. Shiralian, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1983**, 2, 693-694.
- [308] J. Huang, K. Hedberg, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1988**, 7, 2049-2053.
- [309] F. L'Eplattenier, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1290-1293.
- [310] G.-Y. Kiel, J. Takats, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2227-2229.
- [311] M. R. Gagné, J. Takats, *Organometallics* **1988**, 7, 561-563.
- [312] M. J. Burn, G.-Y. Kiel, F. Seils, J. Takats, J. Washington, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6850-6852.
- [313] J. Washington, R. McDonald, J. Takats, N. Menashe, D. Reshef, Y. Shvo, *Organometallics* **1995**, 14, 3996-4003.
- [314] J. R. Moss, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1970**, 835.
- [315] J. R. Moss, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 95-99.
- [316] P. L. Bogdan, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 639-644.
- [317] J. Schrickel, Dissertation, Universität-GHS Duisburg, 1993.
- [318] F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, F. Seils, K. Schaffner, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1995-1996.
- [319] C. M. Adams, A. Hafner, M. Koller, A. Marcuzzi, R. Prewo, I. Solana, B. Vincent, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1658-1675.
- [320] M. S. Wrighton, M. A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6235-6237.
- [321] W. Abdelqader, S. Özkar, N. B. Peynircioğlu, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 539-540.

- [322] W. Abdelqader, D. Chmielewski, F.-W. Grevels, S. Özkar, N. B. Peynircioğlu, *Organometallics* **1996**, *15*, 604-614.
- [323] F. E. Simon, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2338-2343.
- [324] M. Kh. Minasyan, Y. T. Struchkov, I. I. Kritskaya, R. L. Avoyan, *J. Struct. Chem.* **1966**, *7*, 840-842.
- [325] G. M. Williams, D. E. Rudisill, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 797-800.
- [326] J. W. Faller, M. A. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 71-80.
- [327] E. W. Randall, E. Rosenberg, L. Milone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1672-1675.
- [328] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151-187.
- [329] S. Z. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807.
- [330] K. A. Connors, *Chemical Kinetics, The Study of Reaction Rates in Solution*, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
- [331] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1991**.
- [332] E. T. Gray, R. W. Taylor, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3047-3055.
- [333] E. Block, M. Aslam, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 90-97.
- [334] F. - W. Grevels, J. G. A. Reuvers, J. Takats, *Inorg. Synth.* **1988**, *24*, 176-180.
- [335] *Mathcad 7*, MathSoft Inc., 101 Main Street, Cambridge, MA 02142.
- [336] Kommerziell erhältliche Software, welche die gleichen numerischen Ergebnisse liefert, ist erst seit kurzem im Arbeitskreis verfügbar: *Origin, version 7.5* (OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060).
- [337] Bei dieser Gelegenheit wird natürlich auch die Synchronisation zwischen dem Auslösen des Photolyseblitzes und dem Beginn der Datenaufnahme durch das Digitalspeicheroszilloskop überprüft. Ein eventuell festgestellter Versatz um einige wenige Messpunkte ist bei den Zeitangaben in den abgebildeten $\nu(\text{CO})$ -Differenzspektren entsprechend berücksichtigt, ohne dass dies besonders vermerkt ist.
- [338] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. (London) Ser. A* **1956**, *235*, 518-536.
- [339] S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973.
- [340] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, S. 263-265.
- [341] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill, London, 1955.

- [342] $c = 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $m(^{12}\text{C}) = 12 \text{ u}$, $m(^{13}\text{C}) = 13.0033548378 \text{ u}$, $m(^{16}\text{O}) = 15.9949146221 \text{ u}$, ($\text{u} = 1.66053873 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Entnommen aus D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82th Edition, CRC Press, Boca Raton/Florida, 2001/2002.
- [343] G. Bor, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 343-359.
- [344] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [345] Ein frühes Beispiel für die Plausibilität dieser Annahme: W. Beck, A. Melnikoff, R. Stahl, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3721-3727.
- [346] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Milliam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.5*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 1998.
- [347] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [348] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822-8824.
- [349] Beispiele sind zu finden in : (a) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1993**, 85, 441-450. (b) U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, A. Veillard (Ed.), Reidel: Dordrecht, 1986, pp 79-89. (c) T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1052-1059.
- [350] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2261.
- [351] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 49-56.
- [352] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **1984**, 114, 31-34.
- [353] C. Peng, H. B. Schlegel, *Isr. J. Chem.* **1994**, 33, 449-454.

Publikationen

Veröffentlichung von Teilen der vorliegenden Arbeit

V. Bachler, F.-W. Grevels, K. Kerpen, G. Olbrich und K. Schaffner. A Novel Facet of Carbonyliron-Diene Photochemistry: The η^4 -s-trans Isomer of the Classical $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4$ -s-cis-1,3-butadiene) Discovered by Time-Resolved IR Spectroscopy and Theoretically Examined by Density Functional Methods. *Organometallics* **2003**, 22, 1696-1711.

Weitere Veröffentlichungen

H. Hennig, K. Ritter, A. K. Chibisov, H. Görner, F.-W. Grevels, K. Kerpen, K. Schaffner. Comparative time-resolved IR and UV spectroscopic study of monophosphine and diphosphine platinum(II) azido complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 160-166.

F.-W. Grevels, K. Kerpen, W. E. Klotzbücher, R. E. D. McClung, G. Russell, M. Viotte, K. Schaffner. The Very Low Barrier of CO Site Exchange in Tricarbonyl(η^4 -1,5-cyclooctadiene)iron: Picosecond Kinetics in Solution Investigated by Line Shape Simulation of the $\nu(\text{CO})$ IR Bands and Complementary Evidence from the Course of ^{13}CO Incorporation in a Low-Temperature Matrix. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10423-10433.

F.-W. Grevels, K. Kerpen, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, R. Goddard, B. Weimann, C. Kayran, S. Özkar. Dissociative CO Photosubstitution in $\text{M}(\text{CO})_4(1,4\text{-diazabutadiene})$ Complexes ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) by an Olefin Affording Novel *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3(1,4\text{-diazabutadiene})(\eta^2\text{-olefin})$ Derivatives. *Organometallics* **2001**, 20, 4775-4792.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Kerpen
Vorname	Klaus
Wohnort	Dohne 15 b 45468 Mülheim an der Ruhr
Geburtsdatum	31.08.1963
Geburtsort	Mülheim an der Ruhr
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1970 – 1974	Städtische katholische Grundschule Hatzperstr., Essen-Haarzopf
1974 – 1980	Realschule Essen-West, Abschluss: Mittlere Reife.
1987 – 1989	Fachoberschule für Technik (Abendform), Bochum Abschluss : Fachhochschulreife.

Berufsausbildung

02/1984 – 01/1989	Chemielaborant Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim
-------------------	---

Hochschulstudium

10/1989 – 12/1995	Studium der Chemie an der Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Abschluss: Diplom Chemiker
09/1992	Vordiplomprüfung
12/1995	Diplomprüfung II

06/1995 – 12/1995	Diplomarbeit im Fachgebiet für instrumentelle Analytik, Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Thema: Analytische Untersuchungen von Bernstein und Bernsteinachahmungen
01/1997-03/2006	Anfertigung der Dissertation im Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie (vormals Max-Planck-Institut für Strahlenchemie), Mülheim an der Ruhr, Thema: Zur photochemischen Synthese und Reaktivität von Dien-substituierten Carbonylisen-Komplexen. Blitzlichtphoto-lyse mit schneller Infrarot-Detektion.

Zivildienst

08/1985 – 04/1987	Alfried Krupp Krankenhaus, Essen
-------------------	----------------------------------

Berufspraxis

02/1984 – 10/1989	Chemielaborant, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr.
01/1996 – 12/1996	Beschäftigung als Programmierer im Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr.